



Bestimmung von diffusiblem Wasserstoff in hochfesten Stählen in
Bezug auf die Gitterstruktur

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

M. Sc. Frank Hitzigrath

geboren am 25.08.1982 in Mülheim an der Ruhr

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg- Essen

2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis Oktober 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schmidt, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie, der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 08.02.2018

Gutachter: PD Dr. Ursula Telgheder
Prof. em. Dr. Alfred V. Hirner

Vorsitzender: Prof. Dr. Matthias Epple

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Bestimmung von diffusiblen Wasserstoff in hochfesten Stählen in Bezug auf die Gitterstruktur“ selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Frank Hitzigrath

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei all denen bedanken, die auf verschiedene Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Die zu Grunde liegenden Arbeiten dieser Dissertation wurden in den Laboratorien der ThyssenKrupp Steel Europe AG unter der Leitung von Herrn Dr. J. Flock in der Zeit von 2010 – 2014 durchgeführt.

Herrn Dr. J. Flock danke ich für die Möglichkeit bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG zu arbeiten.

Ebenso danke ich Frau Karin Bergers die mich bei der ThyssenKrupp Steel Europe AG betreut hat. Zudem möchte ich mich herzlich bei Dr. Ingo Thomas für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank den Kollegen der Feststoffanalytik. Die freundliche Atmosphäre und der kollegiale Umgang miteinander, haben zu viel Spaß und Freude am Arbeiten beigetragen.

Mein ganz besonderer Dank geht an Frau PD Dr. U. Telgheder, Fakultät Chemie – Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg – Essen für die Betreuung meiner Arbeit und die Unterstützung. Von ihrer stets aufmerksamen Beratung, ihrem emotionalen Beistand und ihrem besonderen Einsatz konnte ich sehr profitieren.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Alfred V. Hirner für die Übernahme des Gutachtens.

Viele Personen, die mir bei dieser Arbeit ebenfalls geholfen haben, sind ungenannt geblieben. Auch ihnen sei an dieser Stelle Dank gesagt. Ich freue mich, dass mich so viele Menschen unterstützt haben.

Zum Schluß möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern bedanken die mir immer helfend mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Auch meiner Frau Diana Hitzigrath und meinen beiden Söhnen Fynn und Noah für die mit Geduld ertragenen Entbehrungen während der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis.....	XVI
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Wasserstoff im Stahl	3
2.1 Einführung in die Stahlproduktion	3
2.2 Struktureigenschaften von Stahl	4
2.3 Eigenschaften des Wasserstoffs im Stahl	6
2.3.1 Einfluss auf die Löslichkeit	6
2.3.2 Wasserstoff-Trapping	8
2.3.3 Wasserstoffdiffusion	9
2.3.4 Einflussgrößen auf die Diffusion	11
2.4 Wasserstoffquellen	12
2.4.1 Wasserstoffeintrag während der Produktion	12
2.4.2 Wasserstoffeintrag bei der Weiterverarbeitung.....	12
2.4.3 Elektrolytischer Wasserstoffeintritt.....	13
2.4.4 Wasserstoffeintritt aus der Gasphase	14
2.5 Wasserstoffversprödung	15
2.6 Verfahren zur Bestimmung vom Wasserstoffgehalt in Stählen	18
2.6.1 Hydriis-Verfahren	19
2.6.2 Schmelze-Extraktion	19
2.6.3 Thermodesorptionsmassenspektrometrische Analyse (TD-MS)	20
2.6.4 Gaschromatographie mit Massenspektrometer-Kopplung-Analysen (GC-MS)	21
2.7 Laterale Wasserstoffbestimmung	21
3 Problematik & Zielsetzung	23
4 Untersuchung der Einflussfaktoren auf die TD-MS Analyse	24
4.1 Material und Methoden	24
4.1.1 Aufbau des TD-MS	26

4.1.2	Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffes	27
4.2	Temperaturregelung des Thermodesorptionsofens, Einfluss der Dynamik auf die Bestimmung der Desorptionsenergie	28
4.3	Kühlung des Auslagerungsrohres	36
4.4	Einfluss der Gasweglänge auf das Analysenergebnis	37
4.5	Einfluss der Matrix und des Trägergases auf das Analysenergebnis	39
4.5.1	Untersuchungsergebnisse zur Oberflächenoxidation bei der Verwendung von angefeuchtetem Stickstoffträgergas mit dem Röntgendiffraktometer (XRD) und Rasterelektronenmikroskop (REM)	51
4.5.2	Einfluss des Trägergasflusses auf das Analysenergebnis	53
4.6	Kalibrierung des TD-MS Verfahren	55
5	Probenvorbereitung	60
5.1	Die Probenlagerung	60
5.2	Absorption von H ₂ an Metalloberflächen	60
5.2.1	Beladung mit Ammoniumthiocyanat	61
5.2.2	Beladung mit Salzsäure	61
5.2.3	Elektrolytische Beladung	62
5.3	Versuche zur Beladung von Probenmaterial	62
6	Einfluss der Gefügestrukturen auf die Wasserstoff- desorptionsrate / Desorptionsenergie	65
6.1	Bestimmung der Desorptionsrate von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Bindungszustandes in Proben mit ausgewählten Gefügen	65
6.2	Bestimmung der Desorptionsrate von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Gefügestandes in Betriebsproben	68
6.3	Einfluss der Verformung auf den Bindungszustand des Wasserstoffs	70
6.3.1	Versuche mit Proben mit perlitischem Gefüge	70
6.3.2	Bestimmung der Desorptionsenergie von Wasserstoff im Stahl	72
6.3.3	Zugversuche mit Stahlproben mit perlitischem Gefüge	74
6.3.4	Tiefziehversuche mit Stahlproben mit perlitischem Gefüge	77
7	Zusammenfassung	85
8	Summary	88
9	Literaturverzeichnis	89
10	Anhang	97

10.1	Temperatur Verteilung auf der Probe	97
10.2	Untersuchung des Einflusses verschiedener Elemente mit dem Stickstoffträrgases	104
10.3	Einfluss verschiedener Trärgase auf eine Kupferprobe	106
10.4	Röntgendiffraktometrische Messungen zur Überprüfung der Oxidschichten	108
10.5	Desorptionsenergien und Desorptionsraten aus den Zugversuchen der Proben mit perlitischem Gefüge	111
11	Lebenslauf	112

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Schaubild (EKS) für stabile (Fe-C) und metastabile (Fe-Fe ₃ C) Ausbildung des Kohlenstoffs [12].....	4
Abbildung 2-2: Überblick über die Aufenthaltsorte von Wasserstoff im Stahl.....	6
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Zwischengitterplätze im Eisen [7]	7
Abbildung 2-4: a) nulldimensionale Gitterstörungen (Punktdefekte); b) eindimensionale Gitterstörungen (Versetzungen); c) zweidimensionale Gitterstörungen (Korngrenzen) [24].....	8
Abbildung 2-5: Schematischer Verlauf der Wasserstoffaufnahme / -abgabe nach Volmer-Tafel und Heyrosky.	14
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Einflußfaktoren auf die Wasserstoffversprödung [41]	15
Abbildung 2-7: Darstellung des HELP-Mechanismus.....	18
Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau des TD-MS.	26
Abbildung 4-2: Analysenprobe im Inneren des Auslagerungsrohres des TD-MS.....	27
Abbildung 4-3: Thermofühler außerhalb des Infrarotofens.	28
Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer elektrolytisch beladenen Dualphasenstahl -500 Probe bei unterschiedlichen Aufheizraten mit einem Thermodraht, der an die Probe angeschweißt wurde.	29
Abbildung 4-5: Kupferklemme zum Befestigen von Stahlproben mit Thermodraht Typ N.	30
Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer elektrolytisch beladenen Dualphasenstahl 500 Probe, bei der die Temperatur, bei verschiedenen Aufheizraten, mit der Kupferklemme gemessen wurde.....	31
Abbildung 4-7: Thermofühler Typ K (NiCr-Ni) für Temperaturen bis 1100°C mit Spiralspitze zur Befestigung von Stahlprobe. Ø= 1cm.	31
Abbildung 4-8: Vergleich von unterschiedlichen Temperaturverläufen von Dreiphasenstahl mit Nanoausscheidungen als Probenmaterial, bei einer Aufheizrate von 0,75 K/s.....	32
Abbildung 4-9: Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen als Referenzprobe mit angeschweißten Thermodrähten und den entsprechenden Positionen und Anpunktvarianten.	33
Abbildung 4-10: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Es wurde ein NiCr-Ni Thermodraht verwendet, welcher mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird.	34
Abbildung 4-11: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Es wurde ein NiCr-Ni Thermofühler verwendet, an dem sich eine Spiralspitze mit einer Probe mit Nanoausscheidungen befindet.....	34

Abbildung 4-12: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s, bei der die Probertemperatur mit der Ofenregelung des TD-MS gekoppelt ist.	35
Abbildung 4-13: Schematischer Aufbau der Temperaturnahme mittels doppeltem Thermoelement.....	35
Abbildung 4-14 : Walzenventilator zur beschleunigten Kühlung des Quarzrohres, in dem sich die Analysenprobe befindet.....	36
Abbildung 4-15: Abkühlverhalten des IR-Ofens bei verschiedenen Abkühlmethoden. Blau: Es wird aktiv gekühlt mittels Walzenventilator, die Temperatur wird am Auslagerungsrohr außen gemessen. Violett: Es findet keine aktive Kühlung statt. Die Temperatur wird am Auslagerungsrohr außen gemessen. Rot: Es wird aktiv gekühlt mittels Walzenventilator die Temperatur wird im Auslagerungsrohr innen gemessen. Grün: Es findet keine aktive Kühlung statt, die Temperatur wird im Auslagerungsrohr innen gemessen.	36
Abbildung 4-16: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer mit NH_4SCN beladenen Probe mit Nanoausscheidungen und bei verschiedenen Aufheizraten.	37
Abbildung 4-17: Schematischer Aufbau der TD-MS Anlage mit angepassten Gasweglängen von 1,4 - 3,4 - 6 und 12 Meter, bei der die Kalibrievorrichtung umgangen wurde.	38
Abbildung 4-18:Mittelwert der H_2 -Desorptionsenergie mit unterschiedlichen Gasweglängen von mit NH_4SCN beladenen Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen.	38
Abbildung 4-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer mit NH_4SCN beladenen Mehrphasenstahl -Probe bei einer Aufheizraten 0,5 K/s.	40
Abbildung 4-20: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33 K/s. Kupferprobe (n=5).....	41
Abbildung 4-21: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate einer analysierten Manganprobe (n=5) von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33 K/s.....	42
Abbildung 4-22: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa Probe (n=5) Messung von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.	42
Abbildung 4-23 Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate, einer Kupferprobe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom, von der Temperatur. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.	43
Abbildung 4-24: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate der Temperatur, einer Manganprobe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.	44
Abbildung 4-25: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate, einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa Probe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom, von der Temperatur. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.....	44

Abbildung 4-26: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Kupferprobe von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.	45
Abbildung 4-27: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Manganprobe von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.	46
Abbildung 4-28: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.....	46
Abbildung 4-29: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Stickstoff 6.0 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.	47
Abbildung 4-30: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Argon 4.6 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.	48
Abbildung 4-31: Abhängigkeit der H ₂ -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.	48
Abbildung 4-32: Richard Ellingham Diagramm [76]	50
Abbildung 4-33: XRD Aufnahme einer mit Schleifpapier gereinigten reinen Kupferprobe, die an einem Oberflächendiffraktometer unter streifendem Einfall (3°, Co Ka-Strahlung) gemessen wurde.	51
Abbildung 4-34: XRD Aufnahme der reinen Kupferprobe nach einer Messung mit der TD-MS bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Anschließend wurde diese an einem Oberflächendiffraktometer, unter streifendem Einfall (3°, Co Ka-Strahlung) gemessen.	52
Abbildung 4-35: Oxidschichten von a)Mangan b) Kupfer und c) Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa nach der TD - MS-Messung. Schichtdicke	53
Abbildung 4-36: Vergleich der Desorptionsenergien bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases.	54
Abbildung 4-37: Signal zu Rauschverhältnis beim Kalibrationsvolumen vom 0,248ml mit einem Kalibrationsgas mit einem H ₂ -Gehalt von 0,2%.	56
Abbildung 4-38: Abhängigkeit der Wasserstoffrate von diffusiblen Wasserstoffgehalt der Probe	58
Abbildung 5-1: Zwei Proben 40mm x 10mm auf Glasreiter bei der Beladung mittels NH ₄ SCN	61
Abbildung 5-2:Aufbau der elektrolytischen Beladung	62
Abbildung 5-3: Vergleich von Wasserstoffgehalten in verschiedenen Materialien bei unterschiedlichen Beladungsmethoden	64

Abbildung 6-1: Versuchglühanlage in Dortmund für die Herstellung von Stahlproben, bei der, durch Aufheiz- und Abkühlzyklen, ein bestimmtes Gefüge eingestellt werden kann (ThyssenKruppStee Dortmund)	66
Abbildung 6-2: Temperaturverlauf für die Erzeugung eines a) martensitischen Gefüges; b) angelassenen martensitischen Gefüges	66
Abbildung 6-3: REM Aufnahmen von a) martensitischen Gefüge mit feinen Ausscheidungen; b) angelassenen martensitischen Gefüge	67
Abbildung 6-4: Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate einer in NH_4SCN beladenen rein martensitischen und einer angelassenen martensitischen Proben	67
Abbildung 6-5: REM-Aufnahme der Dualphasenstahl-, Mehrphasenstahl- und Dreiphasenstahl-Proben aus dem Fertigungsprozess mit zugehöriger Auftragung der Desorptionsrate gegen die Temperatur.	68
Abbildung 6-6: REM Aufnahmen eines Vordrahtes mit perlitischem Gefüge a) im Ausgangszustand ; b) im verformten Zustand.....	71
Abbildung 6-7: Auftragung der Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur, von NH_4SCN beladenen Proben mit perlitischem Gefüge, aus den Vorversuchen.	71
Abbildung 6-8: a) Zugprobe vor dem Zug ; b) Zugprobe nach dem Zug ; c) REM-Aufnahme vom Ausgangsmaterial ; d) REM-Aufnahme am Riss	74
Abbildung 6-9: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur des mit NH_4SCN beladenen Ausgangsmaterials mit perlitischem Gefüge	75
Abbildung 6-10: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer in NH_4SCN beladenen Probe mit perlitischem Gefüge, die durch einen Zugversuch verformt wurde	76
Abbildung 6-11: Darstellung des Arrhenius Plots für die Zugproben	76
Abbildung 6-12 : a) Ronde für die Näpfchen Herstellung; b) gezogenes Näpfchen	78
Abbildung 6-13: Näpfchen aus Tiefziehversuche zerteilt a) kleiner oberer Ring und großer mittlerer Ring; b) Boden des Näpfchens	78
Abbildung 6-14: REM-Aufnahme vom Boden des Näpfchens	79
Abbildung 6-15: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer Probe des Näpfchen Boden, beladen in NH_4SCN	79
Abbildung 6-16: REM-Aufnahme vom mittlerem Abschnitt des Näpfchens.....	80
Abbildung 6-17: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer Probe des mittleren Rings des Näpfchens, beladen in NH_4SCN	80
Abbildung 6-18: REM-Aufnahme vom oberen Rand des Näpfchens.....	81
Abbildung 6-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, vom in NH_4SCN beladenen oberen Ring des Näpfchens.....	82

Abbildung 6-20: Arrhenius Plot aus der Wasserstoffbestimmung der mit NH_4SCH beladenen Nöpfchensegmente	82
Abbildung 6-21: Mittelwerte der Wasserstoffgehalte der einzelnen Nöpfchen Teile.....	83
Abbildung 10-1: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Bei ca.1000 Sekunden befindet sich ein Spik der durch einen kurzzeitigen Ausfall der Temperaturaufnahme entstanden ist.	97
Abbildung 10-2: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.	97
Abbildung 10-3 Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.	98
Abbildung 10-4: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.	98
Abbildung 10-5 Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt	99
Abbildung 10-6: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.....	99
Abbildung 10-7: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	99
Abbildung 10-8: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt	100
Abbildung 10-9: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	100
Abbildung 10-10: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt	101

Abbildung 10-11: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	101
Abbildung 10-12: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	102
Abbildung 10-13: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	102
Abbildung 10-14: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.	103
Abbildung 10-15: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Titanprobe (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.	104
Abbildung 10-16: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Nickelprobe (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.	104
Abbildung 10-17: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Reineisenprobe (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.	105
Abbildung 10-18: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Keramikprobe (n=5) Als Trägergas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.	105
Abbildung 10-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Blindmessung (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.	106
Abbildung 10-20: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Argon 4.6 verwendet.	106
Abbildung 10-21: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet.	107
Abbildung 10-22: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 6.0 verwendet.	107
Abbildung 10-23: XRD-Spektrum der Manganprobe.	108
Abbildung 10-24: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe.	108
Abbildung 10-25: XRD-Spektrum der Manganprobe.	109
Abbildung 10-26: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe.	109
Abbildung 10-27: XRD-Spektrum der Manganprobe.	110
Abbildung 10-28: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe.	110
Abbildung 10-29: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe.	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Einteilung der Bewegung und der Bindungsenergie des Wasserstoffes im Metallgitter [7].	9
Tabelle 2-2: Übersichtstabelle zu unterschiedlichen Analysenmethoden für Wasserstoff [51] ...	19
Tabelle 4-1: Verwendete Materialien.....	25
Tabelle 4-2: Experimentelle Parameter.....	26
Tabelle 4-3: Einfluss der Gasweglänge auf die Desorptionsenergie.....	39
Tabelle 4-4: Chemische Elementanalyse der Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa	47
Tabelle 4-5: Diff. Wasserstoffgehalt bei verschiedenem Gasfluss	54
Tabelle 4-6: Mittelwerte der bestimmten Wasserstoffrate der Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen.....	57
Tabelle 4-7: Mittelwerte der Wasserstoffrate für die Gaskalibration	58
Tabelle 5-1: Beladungsbedingungen.....	61
Tabelle 5-2: Auflistung von verschiedenen Beladungsmethoden.....	63
Tabelle 6-1: Übersichtstabelle von Wasserstoffgehalten in Proben mit unterschiedlichen Gefügestrukturen.....	69
Tabelle 6-2: Desorptionsenergien aus den Zugversuchen für das Ausgangs-/Verformte -Material	77
Tabelle 6-3: Desorptionsenergie der einzelnen Näpfchen Segmente.....	84
Tabelle 10-1: Detaillierte Ergebnisse der Zugversuchsproben mit perlitischem Gefüge	111

Abkürzungsverzeichnis

MPa = Megapascal (1 MPa = 1 Million Pa = 1 N/mm²)

LD-Verfahren = Linz-Donawitzer-Verfahren

Krz = Kubischraumzentriert

Kfz = Kubischflächenzentriert

EKD = Eisen-Kohlenstoff-Diagramm

HSCC = hydrogen induced stress corrosion cracking

HIC = hydrogen induced cracking

IHE = internal hydrogen embrittlement

HEE = hydrogen environment embrittlement

HELP = Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

GDOES = Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

Tof-SIMS = Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry,

TD-MS = Thermodesorption Mass Spectrometry

GC-MS = Gaschromatography Mass Spectrometry

IR = Infrarot

XRD = X-ray diffraction

REM = Rasterelektronenmikroskop

c_H = Wasserstoffkonzentration [mol/l]

p_H = Wasserstoffpartialdruck [mbar]

j_D = Diffusionsstromdichte [1/cm²*s]

D = Diffusionskoeffizient [cm²/s]

D₀ = Diffusionskonstante [m²/s]

Q = Aktivierungsenergie [kJ/mol]

R = Gaskonstante [J/mol*K]

T = absolute Temperatur [K]

N_0 = Menge an Wasserstoff in Traps bei $t = 0$,

N = Menge an Wasserstoff in Traps bei $t \neq 0$,

E_a = Aktivierungsenergie Desorption [kJ/mol]

T_0 = Anfangstemperatur [K]

φ = Aufheizrate [K/s]

F = Kalibrationsfaktor [mA*s/ μ g]

y_1 = Signalmittelwert

y_0 = Mittlerer Rauschwert

y_N = Mittelwert der oberen Rauschkante

1 Einleitung

Die Automobilindustrie ist mit etwa einem Fünftel des Gesamtumsatzes einer der größten Kunden der Stahlhersteller [1]. Daher hat die Problematik der Automobilindustrie direkte Auswirkungen auf die Stahlindustrie. Die zunehmenden technischen sowie komfortableren Neuerungen, die immer leistungstärkeren Motoren und die modernen Sicherheitssysteme haben die Autos über die Jahre immer schwerer werden lassen. Zum Vergleich: Der erste Volkswagen Golf von 1974 wog noch 750 Kilo, sein heutiger Nachfolger wiegt mehr als 1 Tonne [2]. Mit dem neuen Beschluss der EU-Kommission, den CO₂-Ausstoß bei Automobilen bis zum Jahre 2020 auf 95 g CO₂ pro Kilometer zu reduzieren, sind die Anforderungen an die Automobilindustrie enorm gestiegen [3]. Für den Bau moderner Autos wird es zunehmend wichtiger, dünnere und damit auch leichtere Werkstoffe zu verwenden. Es gibt die Möglichkeit, Aluminium oder Karbonfaser zu verwenden, was jedoch zu einem Anstieg der Preise für Automobile führt. Eine weitere Möglichkeit ist die Verringerung der Materialdicke von Automobilteilen. Die daraus – im Vergleich zu bislang üblicherweise eingesetzten Materialien – resultierende Gewichtseinsparung an der Karosserie führt zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch und so zu weniger CO₂-Emission. Die Ansprüche an die Stahlindustrie, neue Stahlsorten zu entwickeln, die bei einer geringeren Materialstärke gleiche oder bessere Materialeigenschaften wie z.B. Festigkeit und Verarbeitbarkeit besitzen, ist somit sehr groß. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, wird in der Stahlindustrie die Entwicklung neuartiger hochfester Stähle forciert. Ein Problem bei diesen hochfesten Stählen ist jedoch, dass bei zunehmender Festigkeit des Stahls bereits geringe Wasserstoffgehalte, die z.B. durch Herstellungs- bzw. Verarbeitungsprozesse in den Stahl eingebracht werden, zu Rissbildungen führen können. Bei der Entwicklung neuer höherfester Stähle mit Festigkeiten von größer als 1500 MPa kann ein diffusibler Wasserstoffgehalt von 0,1 µg/g zur Rissbildung führen. Bei einigen Stahlsorten mit einer Festigkeit von 1500 MPa, welche für die Herstellung von Automobilbauteilen verwendet werden, kann bereits ein Wasserstoffgehalt von unter 0,5µg/g eine Rissbildung zur Folge haben [4].

Die Rissbildungen im Stahl unter Einfluss von Wasserstoff werden auch wasserstoffinduzierte Korrosion genannt. Wasserstoffinduzierte Materialschäden sind ein weitverbreitetes und unerwünschtes Phänomen bei hochfesten Stählen [5]. Der absorbierte Wasserstoff gibt sein Elektron an das Elektronengas des Metalls ab und liegt gelöst im Zwischenraum des Metallgitters als ladungsabgeschirmtes Proton vor. [6] So kann das Wasserstoffproton frei durch das Metallgitter diffundieren. Dies geschieht vorzugsweise über die Zwischengitterplätze im Metallgitter.

Für die Wasserstoffversprödung gibt es viele verschiedene Erklärungsmodelle, wie beispielsweise die Druckwasserstoff-Rekombination, die Bildung von Hydriden usw [7]. Der am häufigsten erwähnte Mechanismus ist die Dekohäsionstheorie. Bei dieser Theorie geht man davon aus, dass der Wasserstoff die Bindungsenergie des Metallgitters verringert [7]. Eine der Theorien ist der HELP-Mechanismus, bei dem der Wasserstoff die Spannungsfelder von z.B. Versetzungen untereinander abschirmt und so die Rissbildung fördert [8]. Der diffusible Wasserstoff wechselwirkt mit diesen Spannungsfeldern über eine große Distanz, diffundiert in Richtung des Feldes und führt dort zur Rissbildung.

Der Wasserstoff kann sich auch in anderen Bereichen anlagern, z.B. geweitete Zwischengitterplätze, Unregelmäßigkeiten in den Gitterstrukturen wie Korngrenzen, substituierte Atome oder Mikro-Risse. Diese Bereiche sind bevorzugte Aufenthaltsorte, weil sie für den Wasserstoff eine energetisch günstigere Lage bieten [7].

Das Einbringen sogenannter „*Traps*“ im Stahlgefüge stellt eine Möglichkeit dar, den Einfluss des diffusiblen Wasserstoffs zu verringern. Bei Traps handelt es sich um Versetzungen, Einschlüsse oder Ausscheidungen, welche eine energetisch günstigere Lage und eine erhöhte Desorptionsenergie besitzen. Durch das Einbringen von „*Traps*“ kann der diffusible Wasserstoff gebunden und so die Rissbildung vermieden werden [9]. Für die Entwicklung neuer hochfesterer Stahlsorten ist somit die Bestimmung der Desorptionsenergie des diffusiblen und des *getrappten* Wasserstoffs von großer Bedeutung. Ebenso wichtig ist es, eine Korrelation zwischen der Desorptionsenergie von diffusiblem und *getrapptem* Wasserstoff und dem Gefüge des Stahls herzustellen.

2 Wasserstoff im Stahl

2.1 Einführung in die Stahlproduktion

Eisen bildet die Grundlage zur Stahlherstellung. Es kommt in der Natur am häufigsten als Hämatit (Roteisenerz Fe_2O_3) oder als Magnetit (Magneisenerz Fe_3O_4) vor. Allerdings werden aber auch Limonit ($\text{FeO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) und Siderit (FeCO_3) verwendet. Der weltweite Abbau von Eisenerz lag im Jahr 2011 bei 1,98 Mrd. Tonnen [10].

Nach dem Stand der Technik wird Roheisen im Hochofenprozess hergestellt [11]. Das Eisenerz wird zerkleinert und mit Zuschlägen wie Kalk und Sand versetzt. Die Zuschläge sollen Begleitstoffe aus dem Eisenerz binden. Die so entstehende Schlacke lässt sich leicht vom Roheisen abtrennen. Im Hochofen befinden sich abwechselnde Schichten von Koks und Eisenerz mit Zuschlägen. Im Inneren des Hochofens wird der Koks verbrannt. Heiße Frischluft, die von unten in den Hochofen eingeblasen wird, beschleunigt die Verbrennung.

Das so entstandene Verbrennungsgas enthält hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Das Kohlenstoffmonoxid reagiert mit dem Eisenoxid gemäß Gleichung 2-1. Das Kohlenstoffdioxid reagiert nach dem Boudouard-Gleichgewicht wieder zu Kohlenstoffmonoxid. In dem entstandenen Roheisen löst sich ein Teil des Kohlenstoffes auf, was zu einer Schmelzpunktniedrigung des Roheisens von ca. 1500°C auf ca. 1200°C führt. Das flüssige Roheisen sammelt sich im unteren Bereich des Hochofens an, wo es regelmäßig entnommen wird. Dieser Vorgang wird Hochofenabstich genannt.



Das beim Hochofenprozess entstandene flüssige Roheisen wird anschließend für die Weiterverarbeitung ins Stahlwerk transportiert. Das Roheisen enthält etwa 4 % Kohlenstoff. Dadurch, dass es hart, spröde und brüchig ist sowie plötzlich schmilzt, ohne vorher zu erweichen, kann es nicht geschmiedet werden. Verringert man den Kohlenstoffgehalt auf 0,5 % bis etwa 2 %, so erhält man ein gut zu bearbeitendes schmiedbares Eisen, den Stahl. Den Vorgang, durch den der Kohlenstoff und andere Elemente dem Eisen entzogen werden, bezeichnet man als Frischen. Es gibt unterschiedliche Frisch-Verfahren. In den meisten Stahlwerken wird ein Großteil des Rohstahls nach dem in Österreich entwickelten Linz-Donawitzer-Verfahren (LD-Verfahren) gewonnen [11]. Beim LD-Verfahren wird der Konverter

mit flüssigem Roheisen und Schrott beschickt und anschließend Sauerstoff durch eine wassergekühlte Sauerstofflanze auf die Eisenschmelze geblasen. Die heftig einsetzende Verbrennung der Eisenbegleiter sorgt für eine Durchmischung der Schmelze. Um diese Durchmischung zu steigern, wird Argon durch Düsen über den Boden des Konverters eingeblasen. Während dieses Prozesses nehmen die Gehalte von Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Phosphor stetig ab.

2.2 Struktureigenschaften von Stahl

Der Kohlenstoff ist der wichtigste Legierungsbestandteil des Eisens, bereits kleinste Veränderungen des Kohlenstoffgehaltes können einen großen Einfluss auf die Gefügestruktur und auf die Materialeigenschaften des Werkstoffes haben. Mit dem Eisen-Kohlenstoff-Diagramm (EKD) ist es möglich, die Gefügeänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Kohlenstoffgehalt abzulesen.

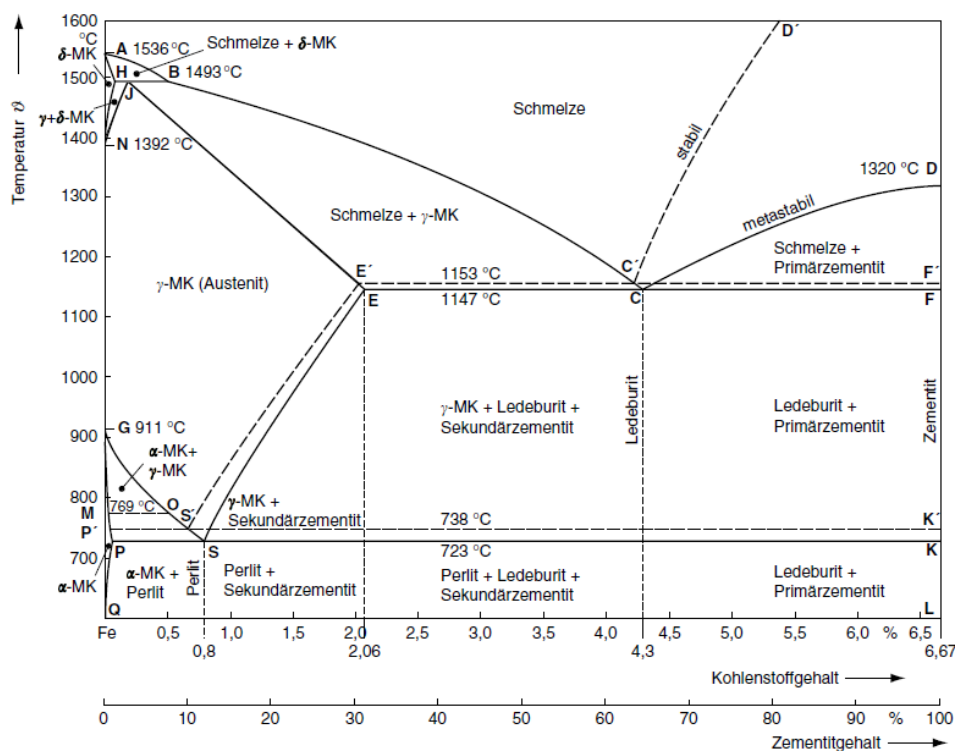


Abbildung 2-1: Eisen-Kohlenstoff-Schaubild (EKS) für stabile (Fe-C) und metastabile (Fe-Fe₃C) Ausbildung des Kohlenstoffs [12].

Zu den häufigsten Gefügearten gehören Ferrit, Martensit, Austenit, Zementit und Perlit.

Ferrit:

Ferrit ist ein Metallgefüge, das (bei Temperaturen unter 911°C) hauptsächlich aus α -Mischkristallen besteht. Werkstoffe mit Ferritgefüge sind weich und besitzen eine geringe Festigkeit, daher werden sie z.B. bei einer Kaltumformung verwendet. Typische Einsatzgebiete sind Weicheisen, Automobilbleche. Ein ferritischer Stahl hat einen Kohlenstoffanteil von maximal 0,02 % und besitzt ein kubisch-raumzentriertes-Gitter.

Zementit:

Zementit oder auch Eisencarbid (Fe_3C) ist ein Gefüge, das die Festigkeit des Eisenwerkstoffs erhöht, aber die Umformbarkeit verringert. Grund hierfür ist seine Härte, die den Zementit verschleißfest, spröde und gut spanbar macht. Zementit besitzt eine orthorhombische Gitterstruktur [14].

Perlit:

Bei Abkühlung des Eisen-Eisencarbid-Systems unter 723°C entsteht aus Austenit Perlit, ein Phasengemisch aus Ferrit und Zementit. Perlit liegt bei Kohlenstoffgehalten zwischen 0,02 % und 6,67 % vor [14].

Austenit:

Dieses Gefüge besteht aus γ -Mischkristallen. Austenit besitzt eine geringe Härte, womit es relativ schlecht zerspanbar ist, es lässt sich jedoch gut umformen. Bei Temperaturen unter 723°C wandelt Austenit sich in Perlit um. Er ist häufig Haupt-Gefüge-Bestandteil von nichtrostenden Stählen. Ein austenitischer Stahl besitzt ein kubisch-flächenzentriertes-Gitter mit einem maximalen Anteil von 2 % Kohlenstoff [12].

Martensit (aus Austenit):

Martensit ist ein α -Eisen, welches ohne Diffusion der Atome aus dem Austenit entsteht. Bei der Umwandlung verschieben sich die Atome relativ zueinander um weniger als einen Gitterabstand. Dies bedeutet, dass der gesamte Kohlenstoff in Lösung bleibt. Martensit entsteht oberhalb einer kritischen Abkühlgeschwindigkeit von austenitischen Mischkristallen bei Raumtemperatur. Hierzu ist bei Kohlenstoffstählen ein Abschrecken in Wasser notwendig und bei legierten Stählen reicht meistens ein Abschrecken in Öl. In kohlenstoffarmen Stählen besteht Martensit aus lattenförmigen Kristallen, welche in gebündelter Form vorliegen. Dieser Martensit wird als Lanzett-Martensit bezeichnet. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt ändert sich auch die Struktur des Martensits, es entsteht der Plattenmartensit. Bei einem C-Gehalt größer als 0,45 % liegen beide Martensitformen nebeneinander vor. Oberhalb dieses Kohlenstoffgehaltes wird überwiegend nur noch Plattenmartensit gebildet [12] [13].

2.3 Eigenschaften des Wasserstoffs im Stahl

Wasserstoff ist das leichteste Element im Periodensystem und weist mit 25 Pikometern (25×10^{-12} Meter) den kleinsten Atomradius auf [15]. Aufgrund der geringen Größe können die Wasserstoffatome leicht in das Metallgitter eindringen und sich dort frei bewegen. Die hohe Diffusion hat Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle, besonders auf die Zähigkeit.

2.3.1 Einfluss auf die Löslichkeit

Der Wasserstoff kann als atomarer Wasserstoff im Metallgitter vorliegen [16, 17]. Man geht davon aus, dass der Wasserstoff beim Eintritt in das Metallgitter sein Elektron an das 3d-Band des Metalls abgibt und so als Proton in diesem vorliegt [7, 18].

In Abbildung 2-2 ist dargestellt, wie der Wasserstoff im Metallgitter gebunden sein kann.



Abbildung 2-2: Überblick über die Aufenthaltsorte von Wasserstoff im Stahl.

Die Löslichkeit von Wasserstoff im Stahlgitter hängt von der Temperatur, dem Wasserstoffpartialdruck der chemischen Zusammensetzung und der Gitterstruktur ab. Das Sievertsche Gesetz berücksichtigt lediglich die Temperatur und den Wasserstoffpartialdruck [7].

$$c_H = k \cdot \sqrt{p_H}$$

Gleichung (2-9)

c_H = Wasserstoffkonzentration [mol/l]

k = Konstante

p_H = Wasserstoffpartialdruck [mbar]

Der gelöste Wasserstoff lagert sich vorzugsweise in den Tetraeder- und Oktaeder-Lücken des Metallgitters an (siehe Abbildung 2-3).

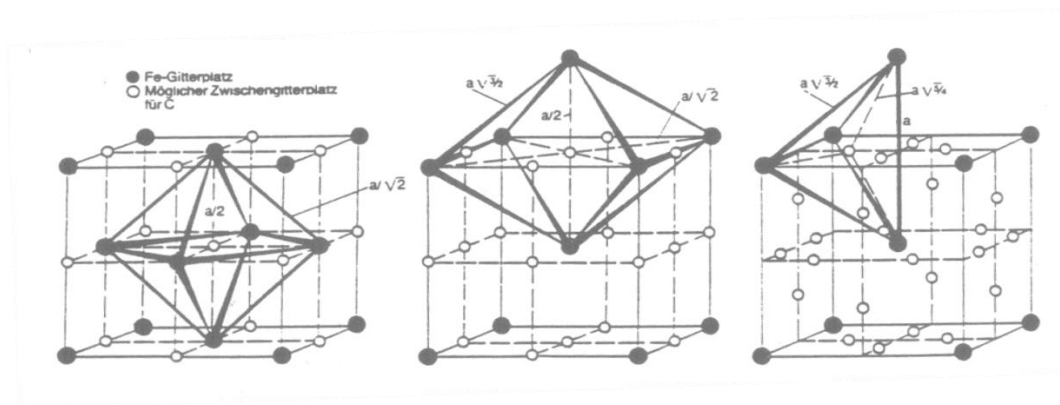


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Zwischengitterplätze im Eisen [7]

Im krz-Eisengitter ist das Platzangebot in den Tetraederlücken größer als in den Oktaederlücken, wohingegen es im kfz-Eisengitter umgekehrt ist [7]. Die unterschiedlichen Gefügearten können, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm abgelesen werden. Aus diesen unterschiedlichen Gitterstrukturen ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften der Wasserstofflöslichkeit, Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit und Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung. Die Wasserstofflöslichkeit liegt beim Austenit höher als beim Ferrit. Der Austenit kann bis zu 20 µg/g Wasserstoff aufnehmen, der Ferrit im Gegensatz dazu ca. 3 bis 5 µg/g [19]. Im Ferrit besitzt der Wasserstoff mit 1×10^{-8} m²/s eine größere Diffusionsgeschwindigkeit als im Austenit mit $1,8 \times 10^{-16}$ m²/s, was an den höheren Potentialbarrieren im Austenit liegt [20]. Unter anderem konnten Bernabai und Torella zeigen, dass austenitische Stähle weniger anfällig für Wasserstoffversprödung sind als ferritische Stähle [7, 21, 22].

2.3.2 Wasserstoff-Trapping

Studien haben ergeben, dass die Wasserstofflöslichkeit bei Raumtemperatur größer ist als bei hohen Temperaturen [23]. Nach Kuron und Gehrman liegt der Grund hierfür darin, dass der Großteil des Wasserstoffs sich nicht auf den Zwischengitterplätzen befindet, sondern an Fehlstellen gebunden ist [23]. In der Realität ist kein Metallgitter perfekt. Es kommt immer wieder zu Fehlstellen im Gitter. Es gibt nulldimensionale Gitterstörungen. Hierzu gehören Leerstellen im Gitter, Ionen auf Zwischengitterplätzen oder größere bzw. kleinere Substitutionsatome im Gitter. Unter eindimensionalen Gitterstörungen versteht man ganze fehlende Atomreihen oder eingeschobene Atomreihen. Bei zweidimensionalen Gitterstörungen handelt es sich um Korngrenzen oder Stapelfehler von Atomreihen. Einschlüsse oder Risse im Gitter werden als dreidimensionale Gitterstörungen bezeichnet [24].

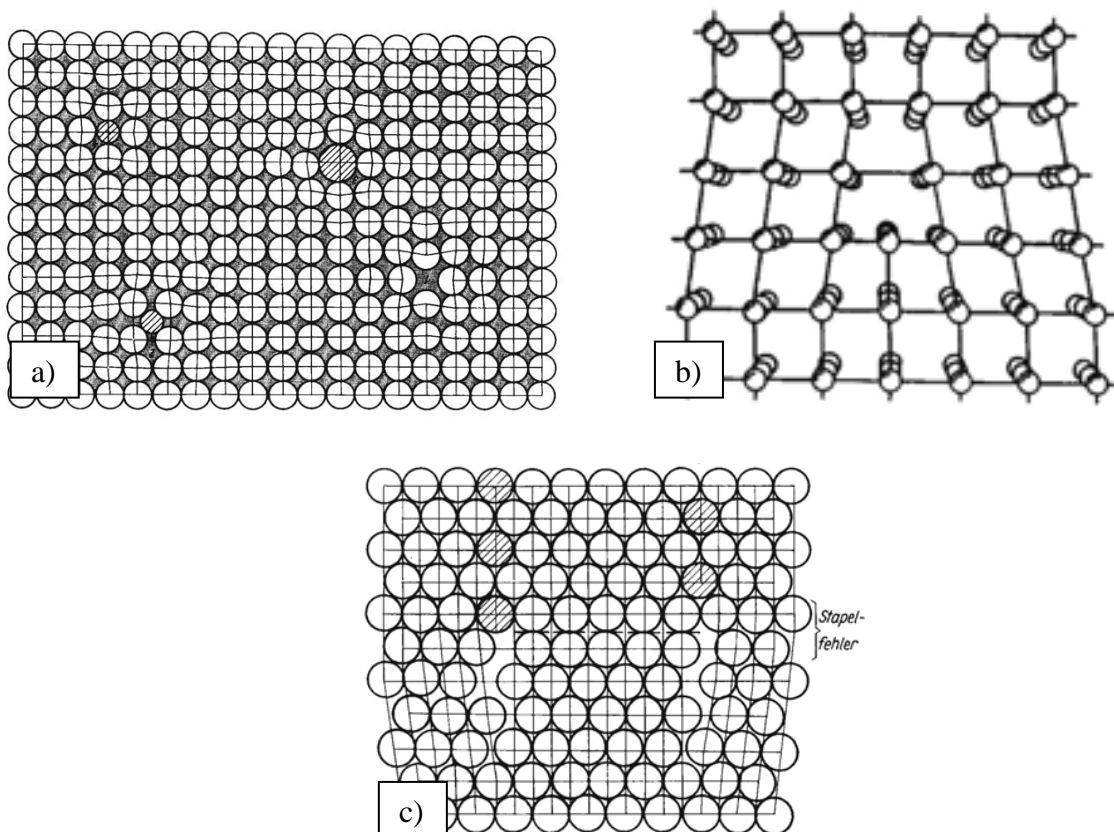


Abbildung 2-4: a) nulldimensionale Gitterstörungen (Punktdefekte); b) eindimensionale Gitterstörungen (Versetzungen); c) zweidimensionale Gitterstörungen (Korngrenzen) [24]

Diese Fehlstellen werden in der Literatur oft als „traps“ (deutsch Falle) bezeichnet, da sie den Wasserstoff einfangen und an sich binden [5].

Tabelle 2-1 zeigt eine Einteilung der traps mit Wasserstoffbindungsenergien.

Tabelle 2-1: Einteilung der Bewegung und der Bindungsenergie des Wasserstoffes im Metallgitter [7].

Bezeichnung	Bindungsenergie	Merkmale der „traps“
frei beweglich	8 kJ/mol	Bewegung findet über Zwischengitterplätze statt.
flache „traps“	< 30kJ/mol	Wasserstoff ist gebunden an geweitete Zwischengitterplätze oder Versetzungen. Die Bewegung durch das Gitter, ist noch möglich
tiefe „traps“	> 50 kJ/mol	Wasserstoff ist an Ausscheidungen oder Einschlüsse gebunden. Eine Bewegung durch das Gitter, ist nicht möglich.

Untersuchungen von Takai an verschiedenen „trap“-Arten zeigten, dass die Besetzungsdichte der „traps“ einen direkten Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften des Materials hat. Weiter machten sie deutlich, dass Wasserstoff in tiefen „traps“ keinen Einfluss auf Materialschädigungen hat. Wasserstoff aus flachen „traps“ zeigt jedoch einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften [5]. Es kann zur Wasserstoffrissbildung kommen. Diese wird in Kapitel 2.5 genauer beschrieben. In betrieblich hergestellten Materialien liegen im Allgemeinen verschiedene Arten von „traps“ vor. Dayal beschreibt beispielsweise, dass angelassener Martensit im Vergleich mit Perlit eine größere Wasserstofflöslichkeit hat. Der Martensit weist durch feinverteilte Karbidausscheidungen eine höhere „trap“-Dichte auf, welche für die größere Löslichkeit verantwortlich ist [25]. Nach Dogan können auch vorliegende ehemalige Austenitkorngrenzen für die größere Löslichkeit verantwortlich sein [26].

2.3.3 Wasserstoffdiffusion

Der Wasserstoff im Metallgitter wird über die Zwischengitterplätze transportiert. Verantwortlich für die Diffusion ist entweder ein Konzentrationsgradient des gelösten Wasserstoffes, ein Temperaturgradient oder ein Gradient eines elektronischen Feldes [7]. Für die Diffusion bei niedrigen Wasserstoffgehalten gilt das 1. Ficksche Gesetz [27]

$$j_D = D \frac{dc}{dx}$$

Gleichung (2-10)

 j_D = Diffusionsstromdichte [$1/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$] D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s] c = Konzentration [mol/l] x = Ort

Der Diffusionskoeffizient ist, ebenso wie die Löslichkeit, temperaturabhängig. Nach der Arrhenius-Gleichung [28] ergibt sich folgender Bezug:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Gleichung (2-11)

 D_0 = Diffusionskonstante [m^2/s] Q = Aktivierungsenergie [kJ/mol] R = Gaskonstante [$\text{J/mol} \cdot \text{K}$] T = absolute Temperatur [K]

Bei einer Wasserstoffdiffusion ab einer Temperatur von weniger als 400°C verliert das 1. Ficksche Gesetz seine Gültigkeit. McNabb und Foster schlugen ein neues Modell vor, bei dem der Wasserstoff sich an „traps“ aufhält [29]. Bei diesem Modell wurde zusätzlich die Besetzungsdichte der „traps“ berücksichtigt. Eine weitere Möglichkeit der Diffusion brachte von Pressourye zur Sprache [30]. Hierfür wurde angenommen, dass „traps“ vorzugsweise Leerstellen oder Versetzungen sind. Der Wasserstofftransport erfolgt mit den Bewegungen der Versetzungen oder Leerstellen.

2.3.4 Einflussgrößen auf die Diffusion

Die Wasserstoffdiffusion wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Die Hauptfaktoren der Diffusion sind [7]:

- Konzentrationsgradient
- Temperatur
- Anzahl der Leerstellen oder Mikroporen
- Häufigkeit der Ausscheidungen oder Einschlüsse
- Art und Anzahl der Versetzungen
- Legierungselemente.

Der Einfluss von Ausscheidungen in Form von Carbiden hängt von ihrer Dichte, ihrer Größe und ihrer Inkohärenz zum Metallgitter ab. Zahlreiche feindispersive VC_x -Teilchen im FeVC haben einen starken Abfall des Diffusionskoeffizienten zur Folge. Ein Anstieg von feindispersiver Carbidausscheidung führt in erster Linie zu einer höheren „trap“-Dichte. Phosphor zeigt einen möglichen Einfluss auf die Größe der Carbidteilchen. Zudem kommt es zu einer Phosphoranreicherung in der Umgebung besonders inkohärenter Ausscheidungen, was zur Folge hat, dass Wasserstoff nicht mehr mit den „traps“ interagieren kann [7].

Die Auswirkung von Versetzungen auf die Wasserstoffdiffusion ist sehr umfangreich und wird an dieser Stelle nur kurz erläutert. Neben einer Vielzahl von Erklärungsmodellen gilt vorwiegend die These, dass der gelöste Wasserstoff die Beweglichkeit von Versetzungen herabsetzt, was zu einer Verfestigung mit gleichzeitiger Abnahme der Duktilität des Metalls führt [31]. Die Versetzungen sind hierbei vergleichbar mit „traps“, die die Wasserstoffdiffusion hemmen.

Legierungselemente führen in der Regel zu einer Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch das Metall. Es gibt Legierungselemente, die sich in Zwischenräumen des Metallgitters befinden. Diese werden interstitielle Legierungselemente genannt. Weiterhin gibt es Legierungselemente, die im Metallgitter den Platz der Eisenatome eingenommen haben. Diese werden als substituierte Legierungselemente bezeichnet. Interstitielle Atome reduzieren die Diffusionsgeschwindigkeit, da sie die Zwischengitterplätze und damit den möglichen Diffusionsweg für Wasserstoff besetzen. Die Erhöhung des C-Gehalts führt beispielsweise zu einem reduzierten Diffusionskoeffizienten. In der Literatur wurde der Einfluss einiger substituerter Legierungselemente auf die Diffusionskoeffizienten untersucht. Mit steigendem Atomradius nimmt die elastische Ausweitung der Zwischengitterplätze zu, sodass es zu Trapping-Effekten kommt. Dies ist mit einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten und einer Zunahme der effektiven Löslichkeit verbunden [7, 32].

2.4 Wasserstoffquellen

Wasserstoff kann während der einzelnen Produktionsschritte in das Metall gelangen. Außer bei der Aufnahme von Wasserstoff in das geschmolzene Metall bedarf es immer der äußeren Einwirkung atomaren Wasserstoffes oder des Einflusses wasserstoffhaltiger Komponenten wie z.B. H_2S . Während der Stahlherstellung kann Wasserstoff zum einen beim Herstellungsprozess des Stahls in das Material gelangen und zum anderen während der nachfolgenden Prozesse der Weiterverarbeitung [7].

2.4.1 Wasserstoffeintrag während der Produktion

Die folgenden Parameter können nach Hurst zu einem erheblichen Eintrag an Wasserstoff führen [33]. Der Einsatz von Kalk kann eine Hydratisierung zur Folge haben. Das so gebildete Calciumhydroxid wird in der Eisenschmelze zersetzt und es entsteht Wasserdampf, der mit dem Sauerstoff in der Schlacke zu Hydroxid reagiert. Das Hydroxid in der Schlacke dissoziiert an der flüssigen Stahloberfläche und folglich gelangt Wasserstoff in die Stahlschmelze.

Bei der Stahlherstellung wird oft Schrott zum Recycling verwendet oder auch als Kühlmedium eingesetzt. Die Qualität dieses Schrotts (verrostet / feucht) hat einen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme des neu produzierten Stahls.

Aus den Graphitelektroden heraustropfendes Kühlwasser kann ebenfalls zu einem Wasserstoffeintrag in den Stahl führen. Das Wasser wird an dem flüssigen Eisen dissoziiert.



Ebenso haben die atmosphärischen Bedingungen (Feuchtigkeit) Einfluss auf die Wasserstoffmenge, die in den Stahl gelangt [33]. Durch die Wärme, die bei der Schmelze vorliegt, gelangt der vorhandene diffusive Wasserstoff teilweise aus dem Material. Mittels Vakuumbehandlung gelingt es, die Konzentration an Wasserstoff weiter zu verringern. Der Wasserstoff, der für die Materialschäden verantwortlich ist, gelangt durch die Weiterverarbeitung in das Material.

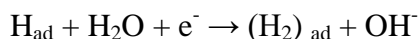
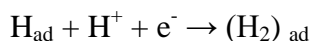
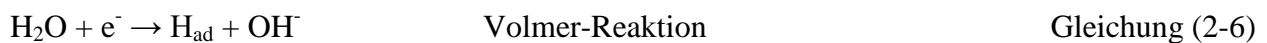
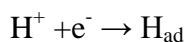
2.4.2 Wasserstoffeintrag bei der Weiterverarbeitung

Bei der Weiterverarbeitung von Metallen kann es bei dem Beizprozess der Metalloberfläche zur Wasserstoffbildung kommen. Beim Beizen werden Rückstände auf dem Metall mit Salz- oder Schwefelsäure entfernt. Dieser sich dabei bildende Wasserstoff kann nun in das Metall diffundieren. Es kommt auch bei der galvanischen Behandlung von Metallen zu einer Wasserstoffaufnahme. Das Material wird galvanisch behandelt, um es vor Korrosion zu schützen. Hierfür kann das Material mit einer dünnen Chrom- oder Zinkschicht bedeckt werden [11]. Weiterhin kann es nach Riecke durch Korrosionsvorgänge zu einer Aufnahme von

Wasserstoff kommen [34, 35]. Einer der häufigsten Vorgänge, bei dem es zur Wasserstoffaufnahme kommt, ist der Schweißvorgang. Beim Schweißen kann durch die enorme Wärmeentwicklung in Verbindung mit einem Flussmittel oder Feuchtigkeit Wasserstoff entstehen und in das Metall eingebracht werden. Ebenfalls ist es möglich, dass bei der Presshärtung von Bauteilen Wasserstoff in das Material eingebracht wird. Beim Härten von Metallen muss, um die hohen Festigkeiten im Bauteil erreichen zu können, der Mangan-Bor-Stahl oberhalb der vollständigen Austenitisierungstemperatur von 850 °C erwärmt und anschließend schnell abgekühlt werden. Dies bewirkt eine Veränderung in der Gitterstruktur, was zu der gewünschten Martensitstruktur führt [36].

2.4.3 Elektrolytischer Wasserstoffeintritt

Für die Automobilindustrie ist der Wasserstoffeintritt durch Korrosion ein großes Problem. In einer wässrigen Elektrolyt-Lösung findet die Adsorption der Wasserstoffatome nach der Volmer-Reaktion statt [7]. Nur ein geringer Teil des Wasserstoffs wird hierbei absorbiert. Der übrige Teil rekombiniert entweder nach der Tafel-Reaktion oder nach der Heyrovsky-Reaktion an der Oberfläche zu molekular adsorbiertem Wasserstoff [7].



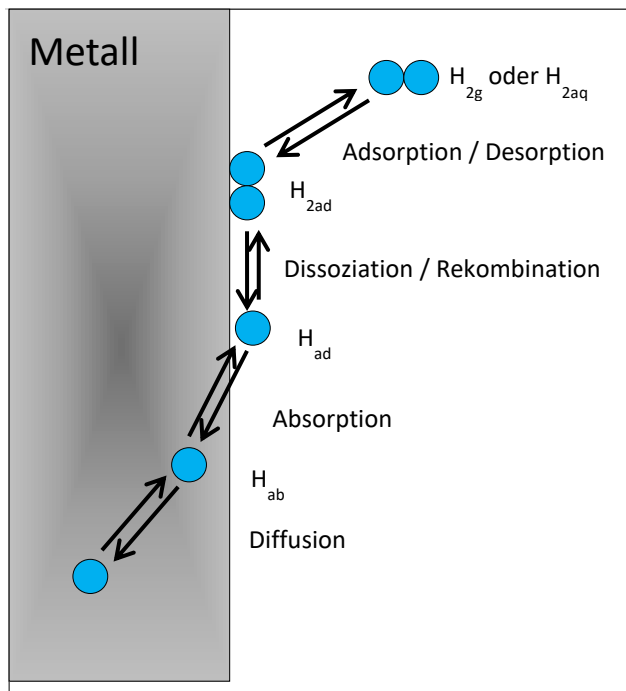


Abbildung 2-5: Schematischer Verlauf der Wasserstoffaufnahme / -abgabe nach Volmer-Tafel und Heyrosky.

Die Absorptionsrate der Wasserstoffatome aus einer wässrigen Lösung kann durch die Anwesenheit von Promotoren und Inhibitoren beeinflusst werden. Die Promotoren, wie beispielsweise H_2S , CO , CO_2 , HCN oder $HSCN$, fördern die Wasserstoffaufnahme dadurch, dass sie die Rekombinationsreaktionen verhindern. Im Gegensatz dazu blockieren Inhibitoren, wie z.B. Hexamethylentetramin die Absorption des Wasserstoffs durch Belegung der chemisorptiven Stellen an der Oberfläche [37].

2.4.4 Wasserstoffeintritt aus der Gasphase

Wasserstoff, der aus der Gasphase in den Werkstoff eintritt, benötigt nach Pöpperling Temperaturen über $200^\circ C$ und einen Wasserstoffpartialdruck, der größer ist als 100 bar [38]. Sind diese Voraussetzungen nicht gegeben, so ist die Aktivität des Wasserstoffes nicht ausreichend, damit es zur Adsorption kommen kann [7]. Eine weitere Voraussetzung ist eine fett- und oxidfreie Oberfläche. Nach Gräfe ist eine Wasserstoffbeladung auch bei nur geringem Überdruck möglich, sofern eine plastische und/oder dynamische Beanspruchung des Werkstoffes stattfindet [39].

Nach der Adsorption kommt es zur Dissoziation des Wasserstoffes und abschließend erfolgt die Absorption von einem geringen Anteil des Wasserstoffs [40]. Der dissoziierte Wasserstoff kann leicht in das Metallgitter diffundieren und dort die Zwischengitterplätze besetzen. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2-5 zu sehen.

2.5 Wasserstoffversprödung

Allgemein wird die Wasserstoffversprödung durch drei Faktoren beeinflusst:

- Werkstoffeigenschaften
- Beanspruchung
- Wasserstoffgehalt

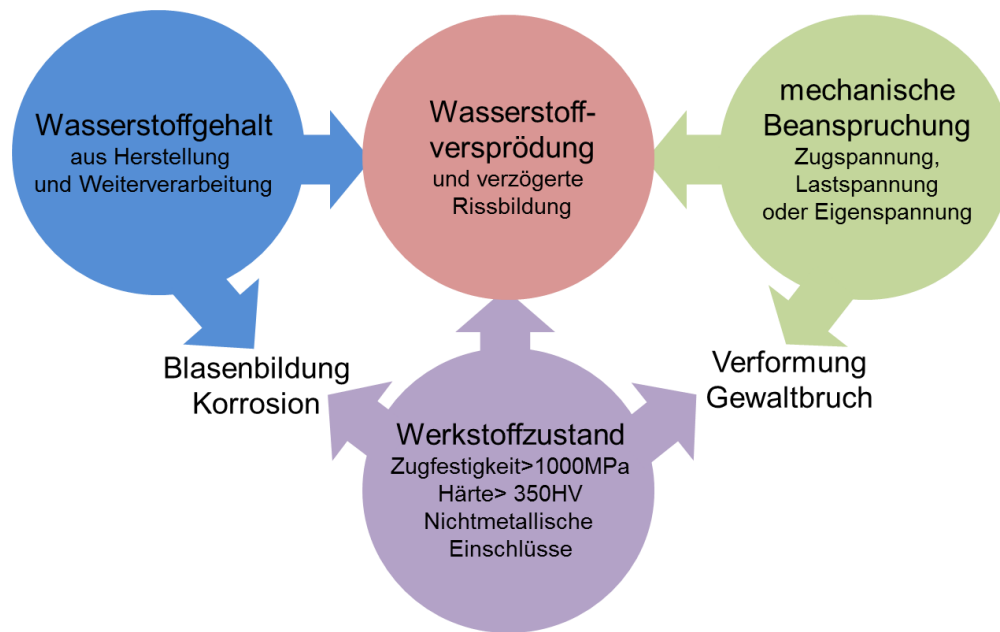


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Einflußfaktoren auf die Wasserstoffversprödung [41]

Zudem kann jede Versprödungsform klassifiziert werden. Die Kriterien hierfür sind der Temperaturbereich,

die Reversibilität und

die Korrosionsform.

Der Temperaturbereich lässt sich in „low“ und „high temperature hydrogen attack“ unterteilen: „low temperature hydrogen attack“ für Versprödungsvorgänge unter 200°C und „high temperature hydrogen attack“ für Versprödungsvorgänge oberhalb von 200°C.

Bei der Reversibilität unterscheidet man zwischen „irreversibler Wasserstoffversprödung“ und „reversibler Wasserstoffversprödung“. Die „irreversible Wasserstoffversprödung“ tritt vermehrt in „weichen Stählen“ auf. Der diffusive Wasserstoff rekombiniert an Poren und Einschlüssen zu molekularem Wasserstoff. Die damit verbundene Volumenzunahme und Druckzunahme führen zur Beschädigung der Materialien. Die „reversible Wasserstoffversprödung“ tritt vor allem bei hochfesten Stählen auf. Adsorbierter Wasserstoff führt in Verbindung mit mechanischer Belastung und den Spannungsfeldern im Material, zur Rissbildung. [38]

Für die Korrosionsformen gibt es drei Möglichkeiten. Die chemisch induzierte Wasserstoffrissbildung beschreibt die chemische Interaktion von diffusiblen Wasserstoff mit Bestandteilen des Stahls, z.B. Hydridbildung. Die physikalisch-chemisch induzierte Wasserstoffrissbildung befasst sich mit den metallphysikalischen Vorgängen der H-induzierten Korrosion [34]. In den meisten Fällen kommt es entweder zur wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion (hydrogen induced stress corrosion cracking-HSCC) oder zur Bildung von Oberflächenblasen sowie zur Bildung von Innenrissen (hydrogen induced cracking-HIC). Der Unterschied zwischen diesen beiden Formen liegt darin, dass die HIC-Schädigungen auch ohne mechanische Beanspruchung auftreten können. Häufig sind sie auf einen extrem hohen Wasserstoffgehalt von mehreren $\mu\text{g/g}$ im Metall, mit einem ferritischen Gefüge, zurückzuführen. Bei der HSCC wird noch zwischen der „inneren“ und „äußeren“ Wasserstoffversprödung unterschieden, abhängig von der Wasserstoffquelle und der Art des Schadens. Bei der „inneren“ Wasserstoffversprödung (internal hydrogen embrittlement-IHE) ist bereits vorhandener Wasserstoff im Material für die Rissbildung verantwortlich. Bei der „äußeren“ Wasserstoffversprödung (hydrogen environment embrittlement-HEE) gelangt der Wasserstoff von der Oberfläche des Materials ins Innere und führt ebenfalls zur Rissbildung [8]. In beiden Fällen kann es nur dann zur Rissbildung kommen, wenn das Metall mechanischer Beanspruchung unterliegt [7].

Im Folgenden werden die gängigen Mechanismen zur Wasserstoffversprödung erklärt.

Drucktheorie

Diese Theorie wurde bereits 1941 von Zapffe und Sims aufgestellt und im Laufe der Jahre zur Drucktheorie weiterentwickelt [37]. Bei dieser Theorie geht man davon aus, dass der atomare Wasserstoff im Inneren des Werkstoffes, z.B. an Spannungsfeldern von Versetzungen oder Einschlüssen rekombinieren kann und sich im Inneren des Materials Wasserstoffbläschen bilden. So bildet sich u.a. bei elektrochemischen Vorgängen atomarer Wasserstoff an der Materialoberfläche, der im Gleichgewicht mit dem atomaren Wasserstoff im Material liegt. Die Blasenbildung führt zu einer Druckerhöhung, die wiederum dazu führt, dass sich Poren oder auch Mikrorisse im Material bilden.

Schädigungen durch Druckwasserstoff sind vor allem bei den Kaltrissen in Schweißnähten und Sauergasrissen sowie bei Flockenbildung und Fischaugen zu finden. Mittels der Drucktheorie lässt sich die Rissbildung auch bei kathodischer Wasserstoffabscheidung erklären, z.B. beim Beizen, Galvanisieren oder bei der Säurekorrosion.

Adsorptionstheorie – Abnahme der Oberflächenenergie

Da die Drucktheorie nicht die reversible Versprödung durch Wasserstoff erklärt, entwickelte Petch die sogenannte Adsorptionstheorie [42]. Diese Theorie erklärt die Wasserstoffversprödung durch Abnahme der Oberflächenenergie an der Risssspitze infolge der Adsorption von atomarem Wasserstoff. Bei kontinuierlichem Rissfortschritt bilden sich immer neue Oberflächen, für die nach Griffith ständig neue Energie aufgebracht werden muss [7]. Weitere Untersuchungen von Engell und Speidel haben gezeigt, dass die Bindungsenergie der Atome an der Risssspitze durch Adsorptionsvorgänge herabgesetzt wird. Nach diesem Modell wird die Bruchbildung begünstigt, wenn die Trennfestigkeit des Gitters unter die kritische Schubspannung an der Risssspitze absinkt [43]. In der Adsorptionstheorie ist nicht der Wasserstoff von Bedeutung, der auf bereits bestehenden Rissflächen vorliegt, sondern der, der sich im Kristallgitter am Ort eines möglichen Risses befindet. Die Adsorptionstheorie kann nur eingeschränkt verwendet werden. Die wasserstoffinduzierten Risskeime entstehen nicht an der Oberfläche der Risssspitze, sondern aufgrund der höheren Normalspannung im Werkstoffinneren, und zwar in deren Nähe.

Dekohäsionstheorie

Die von Troiano beschriebene und Oriani weiterentwickelte Dekohäsionstheorie beruht auf der Adsorptionstheorie [18, 6]. Hierbei kommt allerdings der Unterschied zum Tragen, dass die Risskeimbildung im Werkstoffinneren nahe der Risssspitze berücksichtigt wird [18]. Auch hierbei geht man von einer Abnahme der Bindungsenergie zwischen den Metallatomen aus. Der absorbierte Wasserstoff diffundiert in den Bereich der Risssspitze, die eine erhöhte Spannung aufweist. Nach Troiano gibt der atomare Wasserstoff, der sich im Material befindet, ein Elektron an die 3-d-Schale ab. Der dadurch erhöhte Energiezustand hat eine Abnahme der Kohäsionskräfte der Metallatome zur Folge [7, 18].

Versetzungstheorie

Bei der Versetzungstheorie wird angenommen, dass der absorbierte Wasserstoff mit Versetzungen im Material wechselwirkt. Bei der Erklärung des Modells gibt es verschiedene Ansätze, die widersprüchlich sind. Man spricht von einer Verfestigung von Versetzungen (hydrogen induced hardening) [44]. Dabei geht man davon aus, dass der Wasserstoff die Beweglichkeit von Versetzungen herabsetzt. Hieraus ergibt sich eine Verringerung der Duktilität des Materials.

Zum anderen wird angenommen, dass der Wasserstoff die Beweglichkeit von Versetzungen begünstigt und die Kohäsionskräfte des Metallgitters geschwächt werden (hydrogen induced softening) [45].

Der am häufigsten diskutierte Mechanismus bei der Versetzungstheorie ist der „Hydrogen Enhanced Localized Plasticity-“, kurz HELP-Mechanismus genannt. Aufgrund von Gleitlinien und Grübchenbildung an wasserstoffversprödeten Metallproben, die auch von Lynch beschrieben werden, stellte Beachem die These auf, dass beim HELP-Mechanismus der Wasserstoff die Versetzungsbewegung begünstigt [46]. Dieser Ansatz wurde von Lynch weiterentwickelt [8]. Bei Untersuchungen an Bruchflächen von Nickel fand Lynch Grübchen und Krähenfüße, die auf eine Versetzungsbewegung vor dem Bruch hinweisen [8]. Sofronis und Birnbaum schlugen einen Mechanismus vor, der den Einfluss von Wasserstoff auf die Versetzungsbewegung erklärt. Das Prinzip hierbei ist, dass der Wasserstoff sich um einen Versetzungskern im Metallgefüge anlagert. Durch den Wasserstoff werden die Spannungsfelder zwischen den Versetzungen abgeschwächt und es kommt zu einer Versetzungsbewegung [47, 48]. In den Bereichen mit einer hohen Wasserstoffkonzentration ergibt sich daher eine Erniedrigung der Fließspannung. Zahlreiche Experimente von Eastman oder Matsumoto bestätigen den HELP-Mechanismus [49, 50].

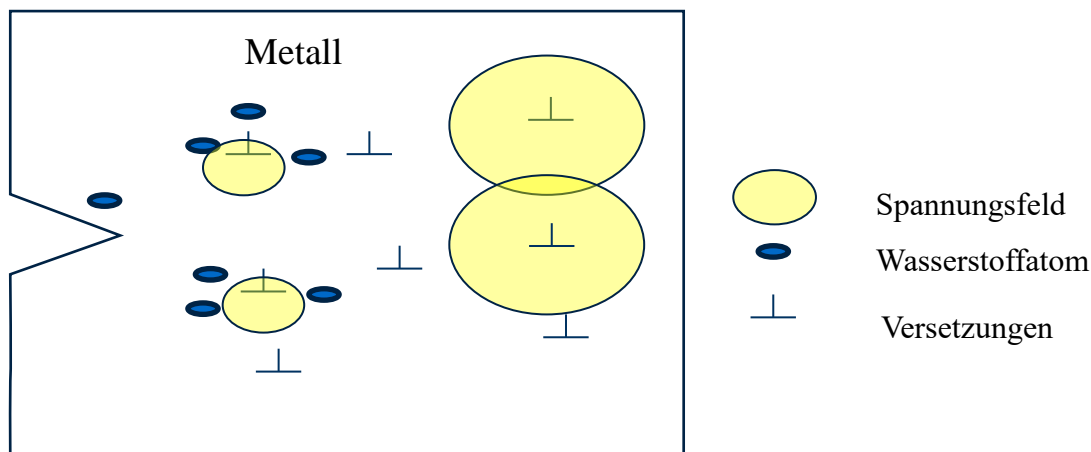


Abbildung 2-7: Darstellung des HELP-Mechanismus

2.6 Verfahren zur Bestimmung vom Wasserstoffgehalt in Stählen

Schon im frühen 20. Jahrhundert wurde beobachtet, dass es beim Walzen und Schmieden von Stahl zur Rissbildung kommen kann [13]. Die erste Theorie dazu wurde, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, bereits 1941 aufgestellt. Der im Stahl diffundierende atomare Wasserstoff rekombiniert zu molekularem Wasserstoff im Inneren des Materials und führt so zur Rissbildung. Mit der Anforderung, Materialien herstellen zu wollen, bei denen die Materialeigenschaften immer spezifischer werden, mussten gleichzeitig die analytischen Messmethoden zur Charakterisierung der Materialien optimiert werden, zum Beispiel die orts aufgelöste Bestimmung von Wasserstoff.

Tabelle 2-2: Übersichtstabelle zu unterschiedlichen Analysemethoden für Wasserstoff [51]

Analysemethode	Bestimmung	Detektionsart
Hydris	Gesamtwasserstoff in der Schmelze	WLD, MS
Schmelzaufschluss	Gesamtwasserstoff	WLD, IR
Heißgasextraktion, TDA, TD-MS	Diffusibler Wasserstoff Desorptionsenergie	WLD, MS
GD-OES, ToF-SIMS	Wasserstoff- verteilung	OES, MS

2.6.1 Hydris-Verfahren

Bei dem Hydris-Verfahren ist es möglich, den Wasserstoffgehalt direkt in der Stahlschmelze zu bestimmen [52]. Bei diesem Verfahren zirkuliert Stickstoff als Trägergas durch eine Stahlschmelze. Der Stickstoff nimmt dabei Wasserstoff aus der Schmelze auf. Sobald sich ein Gleichgewicht zwischen dem Stickstoff und Wasserstoff eingestellt hat, wird der Prozess unterbrochen. Unter Zuhilfenahme des Sievertschen Gesetzes kann nun der Wasserstoffgehalt der Schmelze berechnet werden. Die Konzentration eines in der Schmelze gelösten Gases ist demnach proportional zum Partialdruck über der Schmelze.

2.6.2 Schmelze-Extraktion

Zur Analyse des Gesamtwasserstoffgehaltes wird unter anderem die Schmelze-Extraktion verwendet [53].

Bei diesem Verfahren wird die Probe in einem Graphittiegel bei hohen Temperaturen in einem Inertgasstrom geschmolzen. Die dabei entstehenden Messgase werden mit dem Trägergasstrom durch das Detektorsystem transportiert, der aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor oder einem Infrarotdetektor besteht. Je nach verwendetem Gerät, können Wasserstoffgehalte zwischen 0,01 und 1000 ppm detektiert werden [53].

2.6.3 Thermodesorptionsmassenspektrometrische Analyse (TD-MS)

Die TD-MS-Methode wird verwendet, um Wasserstoff, der sich im Stahl befindet, durch Erwärmen und mittels eines Massenspektrometers zu bestimmen. Bei der TD-MS-Messapparatur wird unterschieden zwischen Trärgastechnik und Vakuumtechnik. [54]. Bei der Vakuumtechnik werden die Analyseproben unter Verwendung einer Schleuse in einen evakuierten Probenraum gebracht. Mittels variabler Temperaturprogramme wird der Wasserstoff aus dem Probenmaterial getrieben und durch Veränderung des Druckes in ein Massenspektrometer geleitet. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass es keinen störenden Einfluss eines Trägergases gibt. Der Nachteil dieser Methode ist in der Zeit zu sehen, in der das Vakuum erzeugt wird. Pérez zeigt, dass der diffusible Wasserstoff im Vakuum schneller aus dem Probenmaterial gelangt. Nach vier Stunden befindet sich nur noch getrappter Wasserstoff im Material [55]. Dauert das Einschleusen der Proben ins Vakuum zu lange, kann es bei ferritischem Material zum Verlust von diffusiblem Wasserstoff kommen, was die Messergebnisse verfälscht. Um dies zu umgehen, müsste man eine Schleuse verwenden, in der die Probe gekühlt wird. Die Vakuumtechnik wird vor allem in der Forschung eingesetzt. Sie ist relativ teuer und die Analysezeiten sind lang. Somit ist sie für den routinemäßigen Gebrauch nicht einzusetzen. Daher werden in der Industrie für Routinemessungen meistens schnellere und einfachere Methoden wie die Trärgasemethode verwendet [8]. Bei dieser Methode wird das Probenmaterial, wie bei der Vakuumtechnik, mit Hilfe eines Ofens aufgeheizt. Das Aufheizen erfolgt mit einer definierten Geschwindigkeit, wobei eine Probe von Raumtemperatur bis auf 950°C erhitzt wird. Der freigesetzte Wasserstoff wird permanent mit einem inerten Gasstrom (Stickstoff) in ein Massenspektrometer oder einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet. Das Massenspektrometer hat den Vorteil, dass die Empfindlichkeit ca. um das Zehnfache höher ist als bei der Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors [56].

Unter anderem verwendet Tsuzaki das TD-MS-Verfahren, um Wasserstoffdesorptionsenergien in titanlegierten Stählen zu bestimmen [57]. Yamasaki bestimmt mit dem TD-MS Desorptionsenergien von Vanadium-dotierten Stählen [58]. Allgemein wird das Verfahren zur Untersuchung des Vorgangs der Wasserstoffversprödung in neuen Stahlsorten verwendet [4, 59]. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Untersuchung von Schweißnähten hinsichtlich ihrer Aufnahme von Wasserstoff [60, 61].

2.6.4 Gaschromatographie mit Massenspektrometer-Kopplung-Analysen (GC-MS)

Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts mittels eines GC-MS erfolgt in einem dem TD-MS ähnlichen experimentellen Aufbau. Die Probe wird mit einer definierten Aufheizgeschwindigkeit erhitzt. Der effundierende Wasserstoff wird aufgefangen und mittels eines Trägergases in das GC-MS geleitet [62]. Für die GC-MS-Analysen wird üblicherweise Argon als Trägergas verwendet.

2.7 Laterale Wasserstoffbestimmung

Für die laterale Wasserstoffbestimmung bieten sich zwei Methoden an: zum einen die Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES). Die GD-OES ist ein leistungsstarkes Analyseverfahren zur Bestimmung quantitativer Tiefenprofile sowie für Oberflächen- und Grenzflächenanalysen [63]. Es können Oberflächenanalysen bis zu 100µm und mit einer Nachweisgrenze von 1 µg/g durchgeführt werden [63]. Bei beschichteten Metallen kann Wasserstoff aus der Beschichtung in das Metall diffundieren und dort zur Wasserstoffversprödung führen. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Wasserstoffverteilung in der Beschichtung zu kennen. Die Probleme bei dieser Methode liegen darin, dass es starke Matrixabhängigkeiten des Wasserstoffsignals gibt. Weiterhin wird das Probenmaterial bei der Messung erwärmt, was zur Diffusion des Wasserstoffes führt und so die Emissionsausbeute verändert [64]. Die Time-of flight-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)-Methode ist ein Verfahren zur Oberflächenanalyse und Tiefenprofilierung [50]. Bei diesem Verfahren wird ein gepulster Ionenstrahl (Cs oder Ga) genutzt, um Atome und Moleküle von der Oberfläche der Probe zu entfernen. Die herausgeschlagenen neutralen Atome, ionisierte Atome und/oder Moleküle werden dann in einem "flight tube" beschleunigt. Durch die Massenunterschiede ergeben sich Unterschiede in der Flugzeit. Schwere Teilchen werden später als langsame detektiert [65, 66]. Der Vorteil gegenüber der GD-OES liegt darin, dass die Lage einzelner Atome individuell analysiert und so eine orts aufgelöste Bestimmung durchgeführt werden kann. Nach Pundt und Züchner kommt es bei der ToF-SIMS-Messung zu einer Gegendiffusion des Wasserstoffes. Züchner erklärt dies mit oberflächennahen Defekten, die durch den Abtragprozess entstehen [67]. Pundt nimmt an, dass der Wasserstoff an die Probenoberfläche diffundiert. Nach dem Abtrag kann erneut Wasserstoff an die neue Metalloberfläche diffundieren. So kommt es zu einer Wasserstoffentleerung der tiefer liegenden Schichten [68].

Die Stahlindustrie muss als Zulieferer für die Automobilindustrie, den immer höheren Ansprüchen gerecht werden und die Entwicklung auf neuartigen hochfesten Stählen forcieren. Eine große Problematik bei der Entwicklung dieser Stähle ist die wasserstoffinduzierte Rissbildung, welche schon bei geringen Wasserstoffgehalten im Stahl auftreten kann. Besonders der diffusive Wasserstoff ist hierbei zu beachten. Aufgrund der möglichen negativen Auswirkungen von Wasserstoff auf die Eigenschaften von metallischen Werkstoffen, wie z.B. Versprödung oder Porenbildung, sind die Kenntnisse über den diffusiblen Wasserstoffgehalt und die Desorptionsenergie des Wasserstoffes in solchen Materialien von hoher Relevanz.

3 Problematik & Zielsetzung

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, eine Korrelation zwischen der Desorptionsenergie von diffusiblem und „getrapptem“ Wasserstoff mit dem Gefüge des Stahls herzustellen. Hierfür ist die Wasserstoffdesorptionsrate mittels TD-MS zu bestimmen. Um die Korrelation zwischen der Desorptionsenergie des Wasserstoffes und dem Gefüge des Stahls herstellen zu können, muss untersucht werden, welche Faktoren Einfluss auf die Analysenergebnisse nehmen können. Die Komplexität jeder einzelnen Probe erschwert die Analysen zusätzlich, angefangen bei der reproduzierbaren Wasserstoffbeladung der Proben. Es ist nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, ob die Proben aus dem gleichen Material, bei der Wasserstoffbeladung die gleiche Menge Wasserstoff aufgenommen haben. Unterschiedliche Gefügestrukturen können dazu führen, dass mehr oder weniger Wasserstoff in die Proben eindringt. Es ist nicht möglich reproduzierbare Wiederholungsmessungen an derselben Probe durchzuführen, da sich bei den TD-MS Analysen die Gefügestruktur verändert.

Für die Bestimmung der Desorptionsenergie von diffusiblem und getrapptem Wasserstoff ist es notwendig, die Analyse mit einer definierten Aufheizrate mittels eines elektronisch gesteuerten Ofens durchzuführen. Mit z.B. einem Infrarot-Ofen kann man die verschiedensten Aufheizraten realisieren. In Kombination mit einem Massenspektrometer ist es möglich, sehr geringe Wasserstoffkonzentrationen von bis zu 0,05 ppm zu detektieren.

Bei dem TD-MS können Faktoren wie die Länge der Gaswege und Schaltvorgänge von Ventilen zu fehlerhaften Analyseergebnissen führen. Es könnte zu einer Verdünnung des zu analysierenden Wasserstoffes mit dem Trägergas kommen. Auch ein Verlust von Wasserstoff ist denkbar. Zudem ist nicht bekannt, ob die Verunreinigungen im Trägergas Einfluss auf die Messergebnisse nehmen können.

Für die Bestimmung der Desorptionsenergie des Wasserstoffes in Stählen ist die Proben temperatur ausschlaggebend. Ungenauigkeiten bei der Temperaturmessung der Probe können zu Abweichungen der Desorptionsenergie führen.

Einflussfaktoren wie Art und Zusammensetzung des Trägergases müssen untersucht werden, um festzustellen, ob die Richtigkeit der Analyseergebnisse beeinflusst wird.

Die Analysemethode ist zu optimieren, sodass richtige und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Es ist eine Methode zu entwickeln, mit der die exakte Proben temperatur erfasst werden kann. Weiterhin muss entsprechendes Probenmaterial ausgewählt werden, welches nach der Beladung sowohl diffusiblen als auch „getrappten“ Wasserstoff enthält.

4 Untersuchung der Einflussfaktoren auf die TD-MS Analyse

Zur Untersuchung der Desorptionsenergie von Wasserstoff in Stählen ist die richtige und reproduzierbare Bestimmung von Wasserstoff im Spurenbereich Voraussetzung. Anhand der Desorptionsenergie kann der Wasserstoff als „diffusibler“ oder „getrappter“ Wasserstoff differenziert werden.

Um dies zu erreichen muss die Temperatur der Analysenprobe so genau wie möglich bestimmt werden. Da der Aufbau der TD-MS dies nicht zulässt, muss eine Methode entwickelt werden um die Temperatur direkt an der Probe zu messen. Zielsetzend sollte die Temperaturregelung des verwendeten Ofens mit der Proben temperatur gekoppelt werden.

Darüber hinaus müssen die Einflussfaktoren des Trägergases auf die Bestimmung der Desorptionsenergie untersucht werden. Hierbei wird untersucht, ob der Trägergasstrom eine kühlende Wirkung auf die Analysenprobe hat und so die Temperaturmessung verfälscht. Weiter wird der Einfluss von Verunreinigungen im Trägergas in Verbindung mit der Analysenprobe untersucht. Zudem wird untersucht, ob die Gasweglänge einen Einfluss auf die Bestimmung der Desorptionsenergie haben kann.

4.1 Material und Methoden

Für die Versuchsreihen wurden folgende Materialien und Geräte verwendet:

Tabelle 4-1: Verwendete Materialien.

Laborgeräte / Chemikalien	Bezeichnung
Mikroskop	Zeiss AX10 light, Zeiss in Deutschland
Rasterelektronenmikroskop	(FE-REM), 1530 , LEO in Germany
TD-MS	G4 Phönix DH (Bruker Kalkar)
Thermodraht Typ K (NiCr-Ni)	Reckmann, Deutschland
Thermofühler Typ N (NiCrSi-NiSi)	Reckmann, Deutschland
Kryobehälter Arperge 110	Airliquid, Germany
Kryotransportbehälter Voyager 12	VWR, Germany
Laborwaage	Sartorius Analysewaage MP 61, Ablesbarkeit 0,0001 g, Göttingen
Synthesegas	5 % H ₂ und 95 % N ₂ Airliquid
Natriumhydroxid	Merk, Darmstadt, Deutschland
Magnesiumperchlorat	Eltra, Neuss, Deutschland
Schütze Reagent auf SiO ₂ -Träger	Alpha research, Michigan, USA
Molekularsieb	4Å J.T. Baker, Deventer, Holland
Ethanol	96 % Merck, Darmstadt, Deutschland
Ridoline C72	Henkel, Düsseldorf, Deutschland
Aceton (wasserfrei)	Merck, Darmstadt, Deutschland
Schwefelsäure	95-97 %, Merck, Darmstadt, Deutschland
Salzsäure	37 %, Merck, Darmstadt, Deutschland
Hexamethylenetetramine	Merck, Darmstadt, Deutschland
Ammoniumrhodanid	Merck, Darmstadt, Deutschland
Kupfer	99,99 % EVOCHEM Advanced Materials GmbH
Titan	99,99 % Alfa Aesar Karlsruhe, Deutschland
Mangan	99,7 % Thyssen Krupp Steel
Eisen	99,99 % Thyssen Krupp Steel
Nickel	99,99 % Alfa Aesar Karlsruhe, Deutschland
fl. Stickstoff	4.0 Airliquid, Deutschland
Stickstoff	6.0 Airliquid, Deutschland
Helium	4.6 Linde, Deutschland
Argon	4.0 Linde, Deutschland

4.1.1 Aufbau des TD-MS

Um den diffusiblen Wasserstoff bestimmen zu können, wird ein IR-Ofen in Kombination mit einem Massenspektrometer verwendet. Das Verbrennungsrohr aus Quarzglas liegt im optischen Brennpunkt zweier hochreflektierender Parabolspiegel, die die IR-Strahlung gleichmäßig im Auslagerungsrohr verteilen. So kann der Wasserstoff langsam aus der Probe getrieben werden. In Abbildung 4-1 ist der schematische Gasweg des verwendeten TD-MS dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein Tränergassystem mit Stickstoffversorgung.

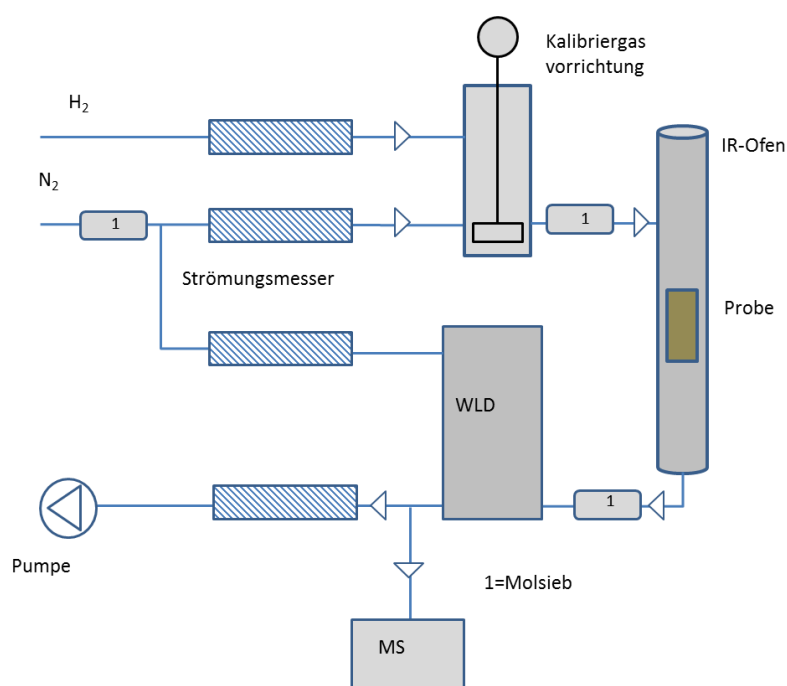


Abbildung 4-1: Schematischer Aufbau des TD-MS.

Tabelle 4-2: Experimentelle Parameter

TD - MS-Parameter	Ausführung/Parameter
Ofen	Infrarot-Ofen
Durchfluss Trägergas	1 L/min
Durchfluss Kalibrationsgas	0,4 L/min
Massenspektrometer	IPI DX100 Quadrupol
Ionisierungsart	EI (electron impact) = Elektronenstoßionisation
Messzeit für jedes Spezies	H^+ (1sek); N_2^+ (0,1sek); OH^+ (0,1sek)

Die Probe wird in einem Infrarot-Ofen unter N_2 – Atmosphäre erhitzt. Dabei wird eine definierte Aufheizgeschwindigkeit von ca. 25°C bis auf ca. 950°C vorgegeben. Der freigesetzte Wasserstoff wird mittels eines Massenspektrometers und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert. Das Massenspektrometer hat den Vorteil, dass die Nachweisgrenze ca. um das Zehnfache geringer ist als die des Wärmeleitfähigkeitsdetektors [56].

4.1.2 Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffes

Zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffes werden die Proben wie in Kapitel 5 vorbereitet. Die Kalibrierung (Kapitel 4.6) wird an jedem Analysetag neu durchgeführt. Die Proben werden nach der Beladung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt, um einen Verlust von Wasserstoff zu vermeiden [69]. Anschließend wird die Probe mit einem Thermofühler verbunden, um die exakte Probentemperatur zu bestimmen. Abschließend wird die Probe mit dem Thermofühler zentral im Auslagerungsrohr platziert (siehe Abbildung 4-2) und die Analyse gestartet.

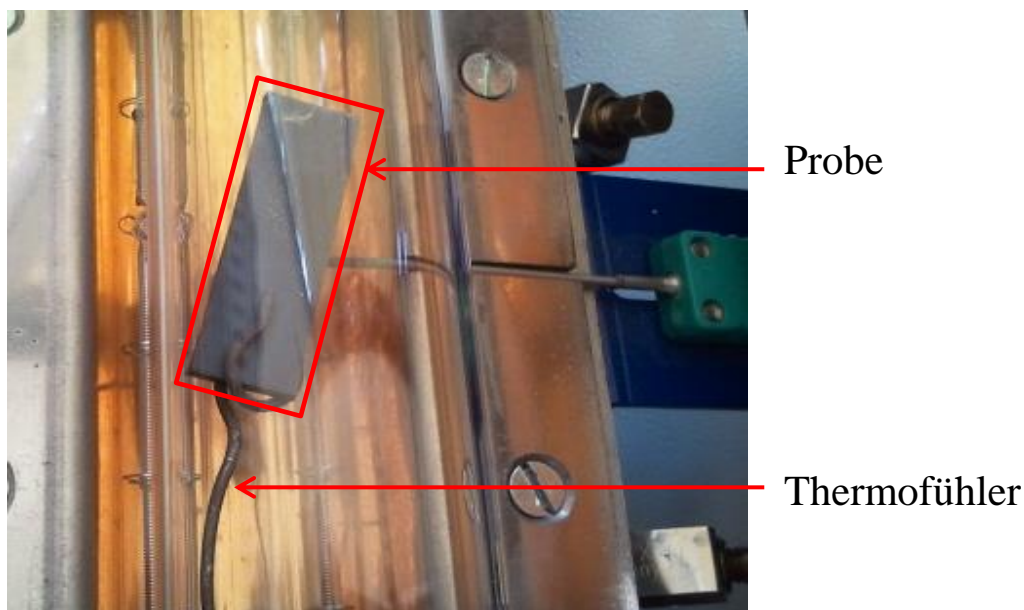


Abbildung 4-2: Analysenprobe im Inneren des Auslagerungsrohres des TD-MS.

Im Anschluss an die Analyse wird das Messsignal (Quadstar 32-bit Version 7.02) ausgewertet. Aus dem Kalibrationsfaktor und der ausgewerteten Peak-Fläche des Analysespektrums kann nun die Konzentration des Wasserstoffes bestimmt werden.

$$c_{H_2} = \frac{\text{Peak Fläche}}{F \cdot m_{H_2}}$$

Gleichung (4-1)

4.2 Temperaturregelung des Thermodesorptionsofens, Einfluss der Dynamik auf die Bestimmung der Desorptionsenergie

Zur Bestimmung der Desorptionsenergie des Wasserstoffes ist es notwendig, die exakte Proben temperatur zu bestimmen [70]. Wasserstoff, der bei geringen Temperaturen aus dem Werkstoff tritt, weist auf eine geringe Bindungsenergie hin. Wasserstoff, der jedoch bei hohen Temperaturen austritt, weist auf eine hohe Bindungsenergie hin. Aufgrund des Aufbaus des Gerätes findet die Temperaturmessung, die für die Regelung des Infrarot-Ofens verantwortlich ist, außerhalb des Auslagerungsrohres statt und nicht im Inneren, wo sich die Probe befindet. Daraus ergibt sich die Problematik, dass für die Regelung des Infrarot-Ofens nicht die tatsächliche Proben temperatur verwendet wird. Stattdessen wird die Temperatur, die außerhalb des Auslagerungsrohres gemessen wird, als Temperaturbezug verwendet (siehe Abbildung 4-3). Mit diesem Aufbau ist es somit nicht möglich, die Temperatur der Probe zu bestimmen.

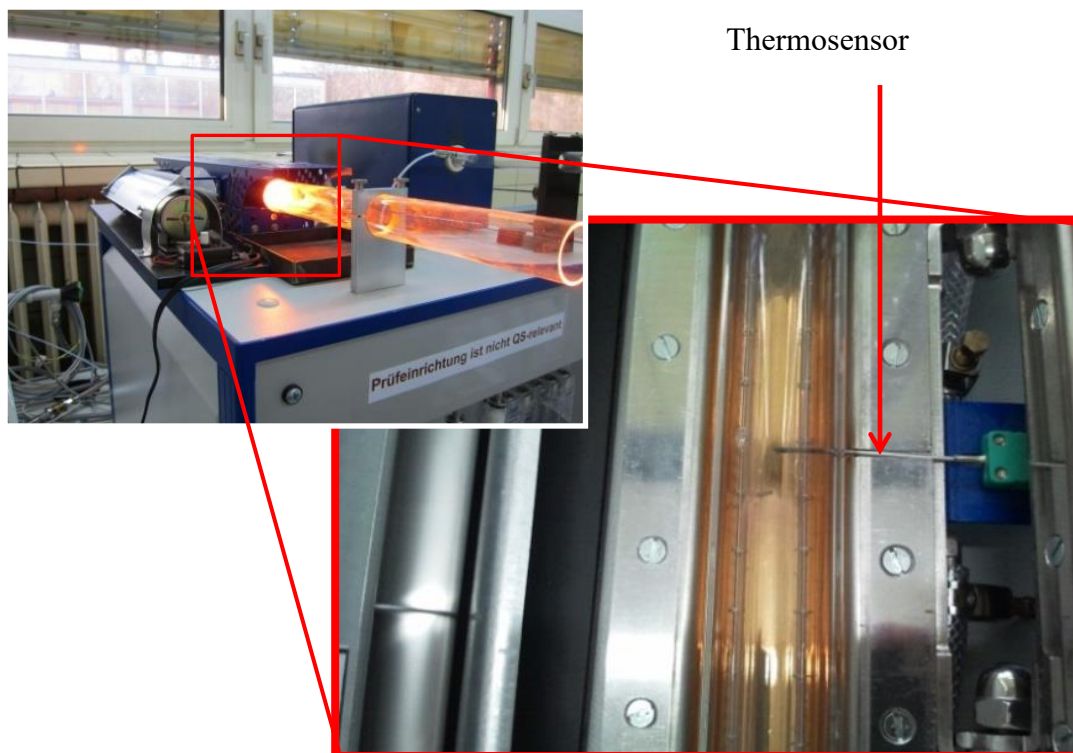


Abbildung 4-3: Thermofühler außerhalb des Infrarotofens.

Um die direkte Temperaturmessung der Proben durchführen zu können, gibt es zwei Lösungsansätze. Beim ersten Ansatz wurde ein 1-mm-Thermodraht Typ N verwendet. Der Thermodraht wurde mittels eines Punktschweißgeräts (Bähr Thermoanalyse, Deutschland) an der Probe befestigt. Mit Hilfe eines Interfaces konnten die Thermospannungen umgewandelt, an einen PC übertragen und aufgezeichnet werden.

Beim Anschweißen der Thermodrähte an die Probe wird diese so stark erwärmt, dass es schon vor der Messung zu einem Verlust von diffusilem Wasserstoff kommt. In Abbildung 4-4 ist der Verlauf der Desorptionsrate zu diesem Versuch zu sehen.

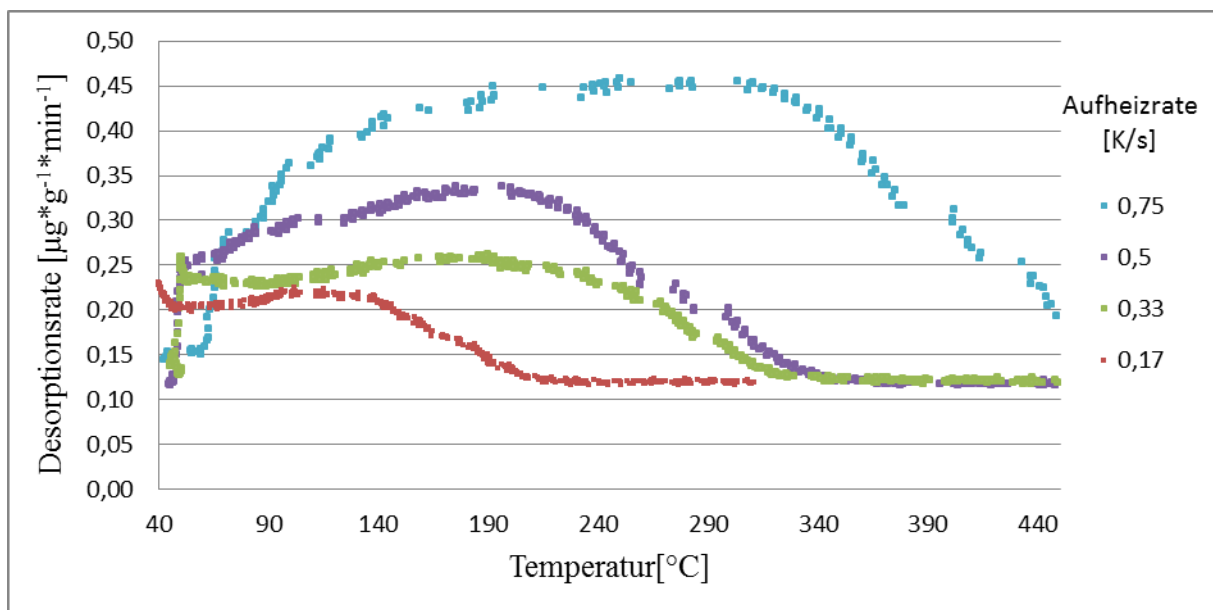


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer elektrolytisch beladenen Dualphasenstahl - 500 Probe bei unterschiedlichen Aufheizraten mit einem Thermodraht, der an die Probe angeschweißt wurde.

In der Abbildung 4-4 ist die Desorptionsrate des Wasserstoffes pro Gramm Stahlprobe zu erkennen. Zu Beginn der Messungen kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass sich die Probe beim Anschweißen des Thermodrahtes erwärmt und der diffusible Wasserstoff schon vor der Messung austritt. Dies erkennt man an dem anfänglichen Verlauf der Kurve. Es kommt schon bei geringen Temperaturen zu einem Wasserstoffaustritt aus der Probe. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn der diffusible Wasserstoff sich nah an der Oberfläche befindet.

Ein weiteres Problem war die fehlerhafte Temperaturaufnahmesoftware, bei der die Synchronisation der Temperaturmessung mit dem Massenspektrometer nicht realisierbar war. Bei dem zu Beginn verwendeten Temperaturaufnahmeprogramm gab es Zeitsprünge, bei denen das Programm keine Daten aufgenommen hat, während das MS Daten aufzeichnete. Bei der Auswertung sind diese Sprünge ebenfalls zu erkennen und es ist somit unmöglich, einen genauen

Datenabgleich zwischen MS-Daten mit zugehöriger Temperatur vorzunehmen. Mit einem Thyssen-internen optimierten Aufnahmeprogramm konnte dieser Fehler eliminiert werden. Hierfür wurde die Datenmenge reguliert und so eine bessere Synchronisierung erzielt.

Zur weiteren Optimierung der Temperaturmessung wurde eine Kupferklemme an dem Thermodraht befestigt (siehe Abbildung 4-5). Für die Analyse wird die Probe in die Kupferklemme geschoben.



Abbildung 4-5: Kupferklemme zum Befestigen von Stahlproben mit Thermodraht Typ N.

Die Ergebnisse der Messungen mit dieser Temperaturmessmethode sind in Abbildung 4-6 zu sehen. Der Vergleich mit Abbildung 4-4 zeigt, dass die sprunghaften Anstiege nicht mehr auftreten.

In Abbildung 4-6 ist ein typischer Verlauf für die Auftragung der Wasserstoffdesorptionsrate gegen die Temperatur bei unterschiedlichen Aufheizraten zu sehen. Die Verschiebungen der Peakmaxia sind auf die unterschiedlichen Aufheizraten zurückzuführen. Bei einer schnellen Aufheizrate liegt das Peakmaximum im höheren Temperaturbereich. Der Wasserstoff benötigt Zeit um aus der Probe heraus zu diffundieren und in dieser Zeit steigt die Temperatur bei hohen Aufheizraten mehr an als bei niedrigen..

Die Kurven weisen nicht die gleichen Größen auf, da Wasserstoffdesorptionsrate gegen die Temperatur aufgetragen ist. Bei einer hohen Aufheizrate vergeht im Vergleich zu einer niedrigen Aufheizrate viel weniger Zeit bis eine bestimmte Temperatur erreicht ist. Das bedeutet, dass bei den hohen Aufheizraten viel Wasserstoff in kurzer Zeit austritt und bei den niedrigen Aufheizraten geringere Mengen Wasserstoff über einen längeren Zeitraum austreten.

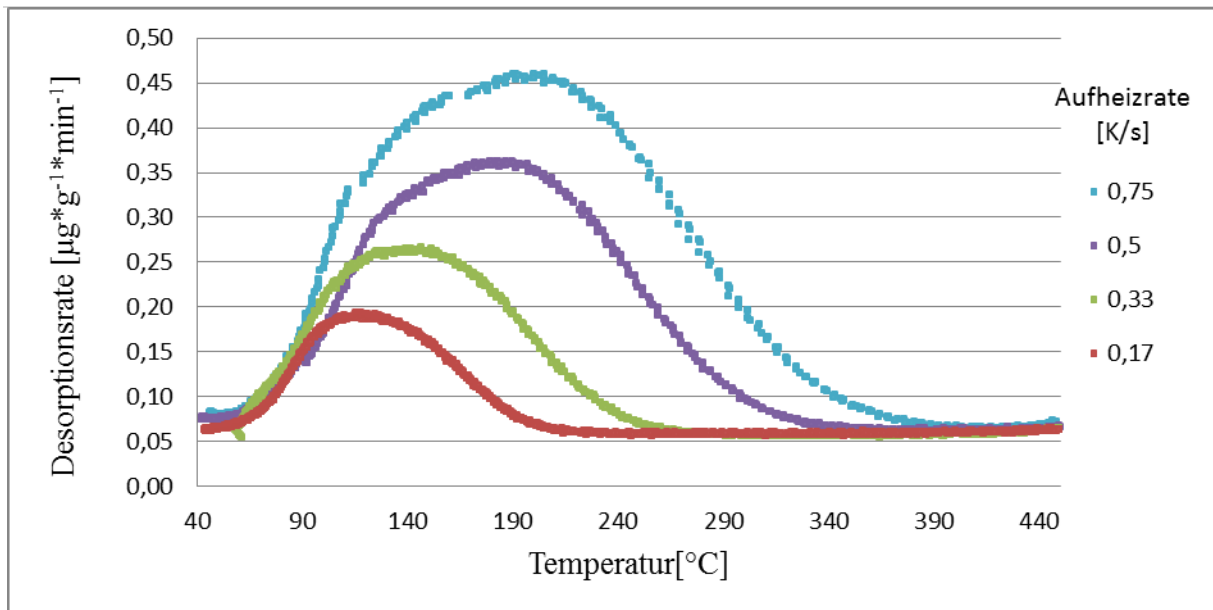


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer elektrolytisch beladenen Dualphasenstahl 500 Probe, bei der die Temperatur, bei verschiedenen Aufheizraten, mit der Kupferklemme gemessen wurde.

Der Nachteil der Kupferklemme liegt darin, dass das Kupfer nach der ersten Messung sehr weich wurde und nicht mehr fest an der Probe befestigt werden konnte. In Abbildung 4-7 ist die weitere Optimierung dieser Klemmtechnik zu sehen. Es handelt sich hierbei um einen NiCr-Ni-Thermofühler mit einer Spiralwindung an der Spitze.

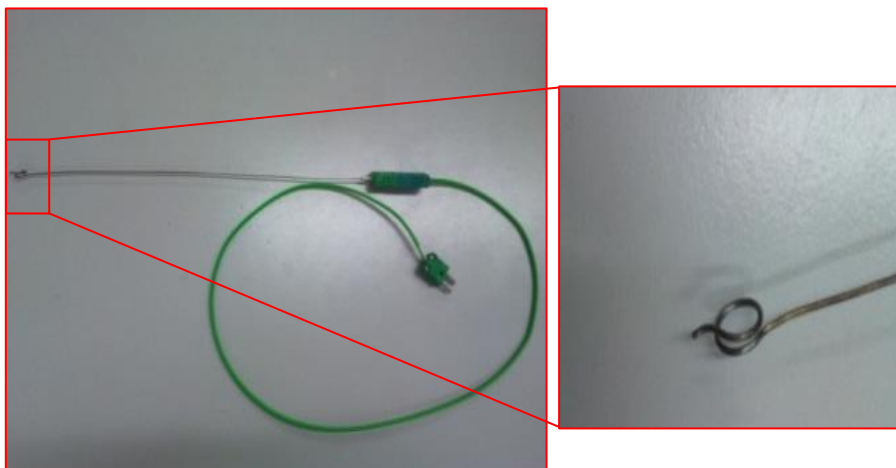


Abbildung 4-7: Thermofühler Typ K (NiCr-Ni) für Temperaturen bis 1100°C mit Spiralspitze zur Befestigung von Stahlprobe. Ø= 1cm.

Der Vorteil dieses Thermofühlers liegt darin, dass er nicht weich wird und somit den Kontakt zur Probe verliert, was einen Fehler der Temperaturmessung zur Folge hätte.

In Abbildung 4-8 ist der Vergleich verschiedener Temperaturverläufe bei einer Aufheizrate von 0,75 K/s zu sehen. Man erkennt, dass die Temperatur des Gerätes und die theoretische Temperatur, die anhand der Aufheizrate und dem zeitlichen Verlauf der Messung bestimmt wurde, nah beieinander liegen. Die Temperatur, die im Inneren des Auslagerungsrohres gemessen wurde, liegt deutlich unterhalb der beiden anderen Temperaturen. Das liegt daran, dass der außenliegende Thermofühler unmittelbar den Temperaturveränderungen der Heizquelle ausgesetzt ist. Es dauert ca. 30 Sekunden, bis es zu Temperaturveränderungen im Inneren des Auslagerungsrohres kommt. Außerdem benötigt die Probe selbst ca. 120 Sekunden, um sich zu erwärmen.

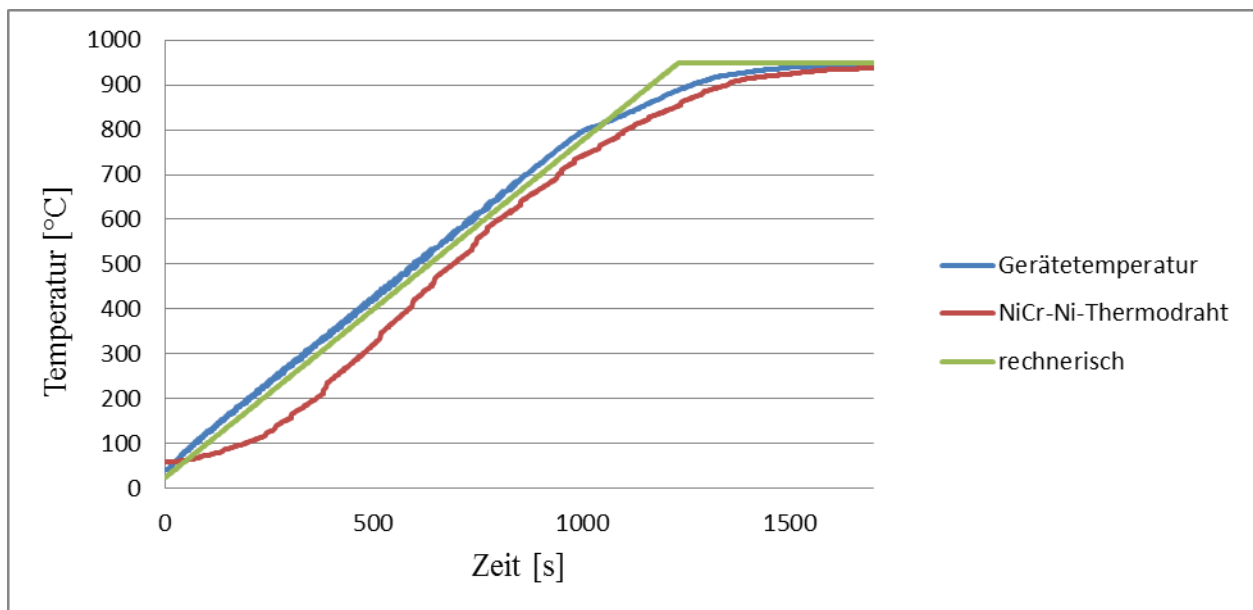


Abbildung 4-8: Vergleich von unterschiedlichen Temperaturverläufen von Dreiphasenstahl mit Nanoausscheidungen als Probenmaterial, bei einer Aufheizrate von 0,75 K/s.

Die Gerätetemperatur bezeichnet die Temperatur, die außerhalb des Auslagerungsrohres gemessen wird (Siehe Abbildung 4-3). Der Verlauf in Abbildung 4-8 unter „NiCr-Ni Thermodraht“ zeigt den exakten Temperaturverlauf der Analysenprobe auf. Hierfür wurde ein Thermodraht Typ NiCr-Ni an der Probe befestigt. Die rechnerische Temperatur wird mittels der verwendeten Aufheizrate und der Analysezeit berechnet.

Die anfängliche Überlegung, die rechnerische Temperatur zur Bestimmung der Desorptionsenergie zu verwenden, wurde nach diesem Versuch verworfen.

Es wurden Vergleichsmessungen zwischen der Kupferklemme und dem Thermofühler durchgeführt, um festzustellen, welche Methode reproduzierbare Messergebnisse liefert. Als

Referenz dienten Thermodrähte, die an eine Probe angeschweißt wurden. Da es bei diesem Vergleich nur um die Temperaturmessung geht und nicht um die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes, ist hierbei das Anschweißen möglich.

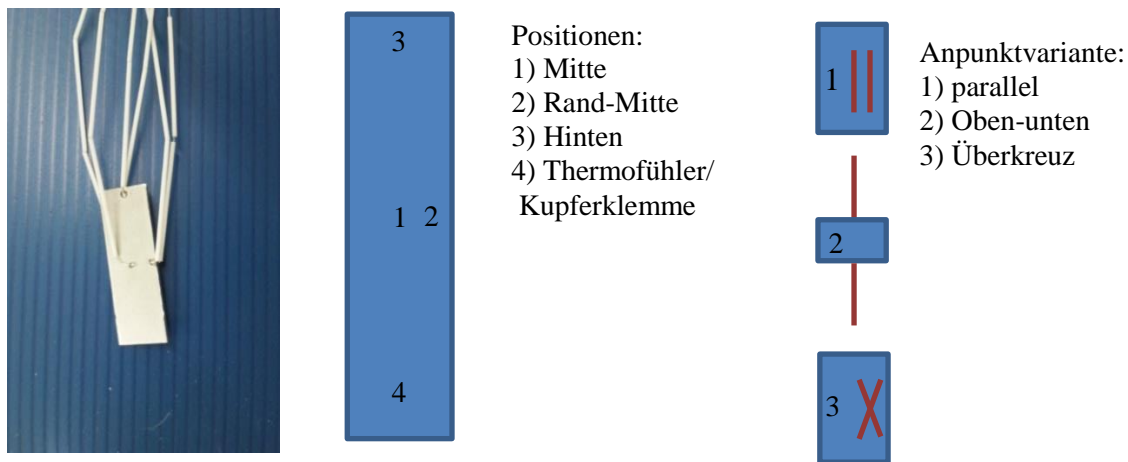


Abbildung 4-9: Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen als Referenzprobe mit angeschweißten Thermodrähten und den entsprechenden Positionen und Anpunktvarianten.

In Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zu sehen. Man kann erkennen, dass es zwischen den gemessenen Referenztemperaturen der angeschweißten Thermodrähte kaum einen Unterschied gibt. Auch die Differenz zwischen der Referenztemperatur und der gemessenen Temperatur mittels Kupferklemme oder Thermofühler ist kaum erkennbar. Die außerhalb des Auslagerungsrohres gemessene Temperatur und die Temperatur, die innerhalb des Auslagerungsrohres gemessen wird, weichen stark voneinander ab. Den gleichen Temperaturverlauf erkennt man auch bei den Aufheizraten $0,25\text{K/s}$ – $0,17\text{K/s}$, $0,08\text{K/s}$ und den anderen Anpunktvarianten. Die Ergebnisse hierfür befinden sich im Anhang. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperatur außerhalb des Auslagerungsrohres nicht geeignet ist, um die Regelung des IR-Ofens zu übernehmen. Folglich muss die Temperaturregelung optimiert werden.

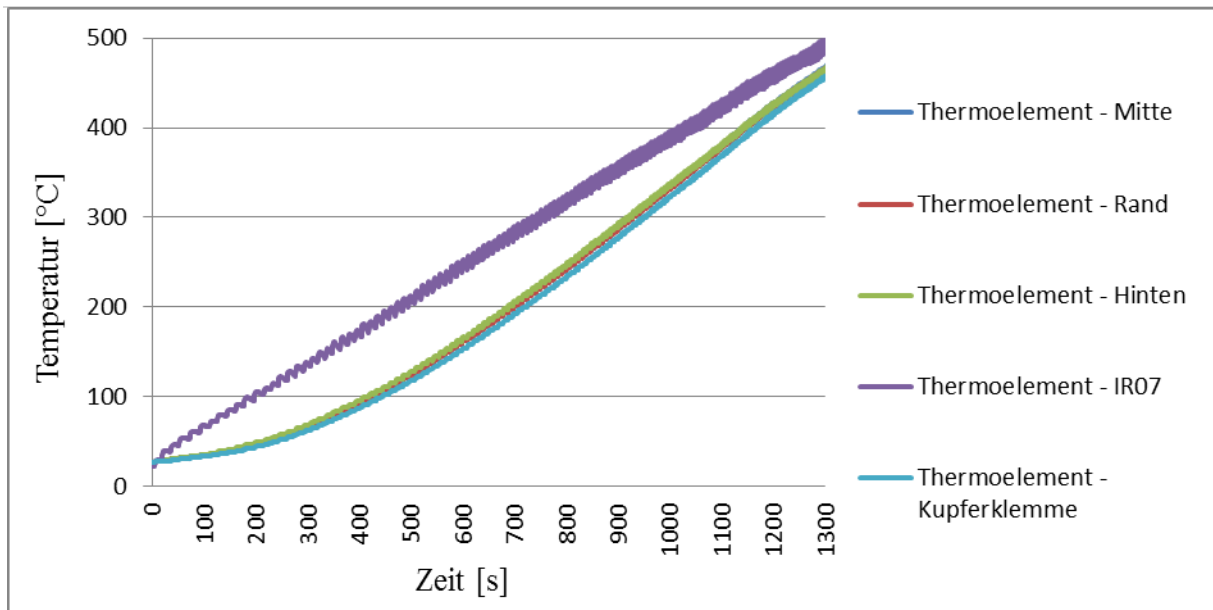


Abbildung 4-10: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Es wurde ein NiCr-Ni Thermodraht verwendet, welcher mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird.

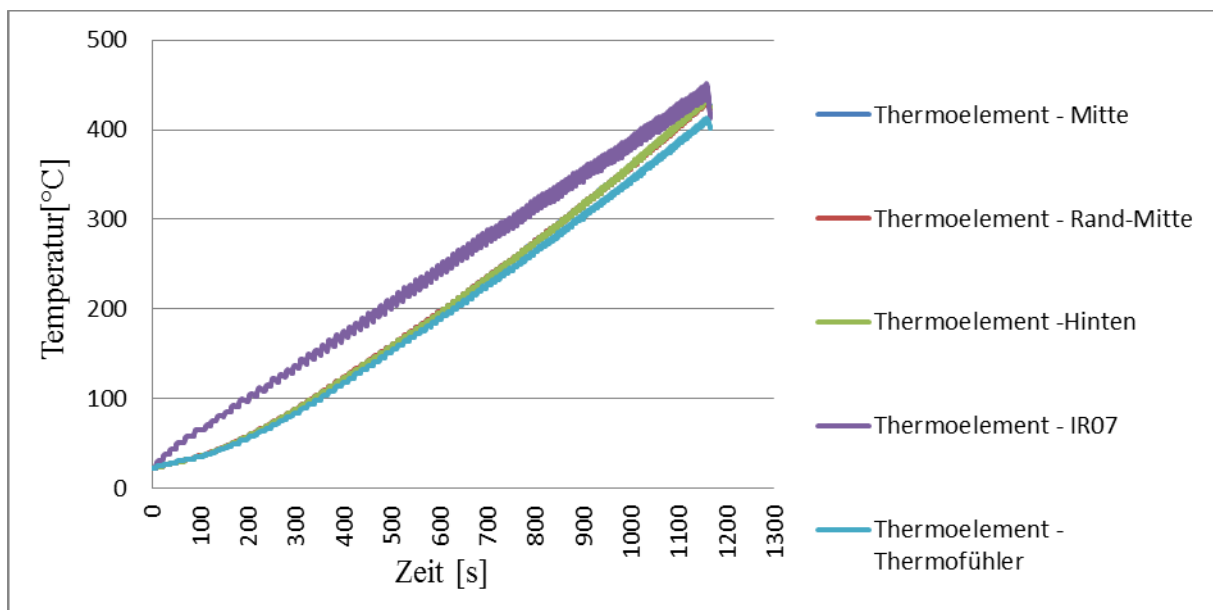


Abbildung 4-11: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Es wurde ein NiCr-Ni Thermofühler verwendet, an dem sich eine Spiralspitze mit einer Probe mit Nanoausscheidungen befindet.

Zur Optimierung der Temperaturregelung wurde geprüft, ob es möglich ist, die Proben­temperatur als Regelgröße zu nutzen. Unter Verwendung eines Thermofühlers, der sich direkt an der Probe befindet, ist dies möglich. Hierfür wird der Thermofühler mit der Regeleinheit des IR-Ofens verbunden. Mit diesem Aufbau ist es jedoch nicht möglich, die Temperatur mittels des empfindlicheren externen Messgerätes zu erfassen. In Abbildung 4-12 ist der Temperaturverlauf nach der Kopplung zu sehen.

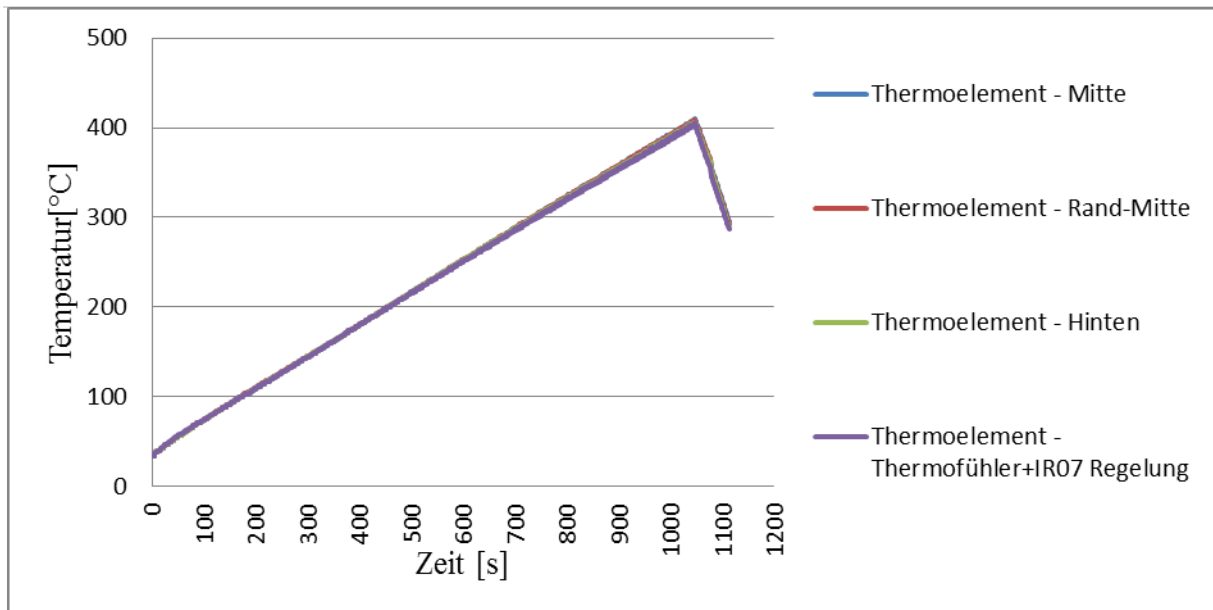


Abbildung 4-12: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s, bei der die Proben­temperatur mit der Ofenregelung des TD-MS gekoppelt ist.

Unter Verwendung eines doppelten Thermoelements kann gewährleistet werden, dass die Temperatur auch über die empfindlichere externe Temperaturmessapparatur aufgenommen werden kann. Der Vorteil hierbei liegt an einer Temperaturaufnahmezeit von 0,1 Sekunde statt der Gerätevorgabe von 0,2 Sekunden. Für den späteren Abgleich der Temperaturdaten mit den MS-Daten ist es von Vorteil, dass mehr Temperaturdaten vorliegen.

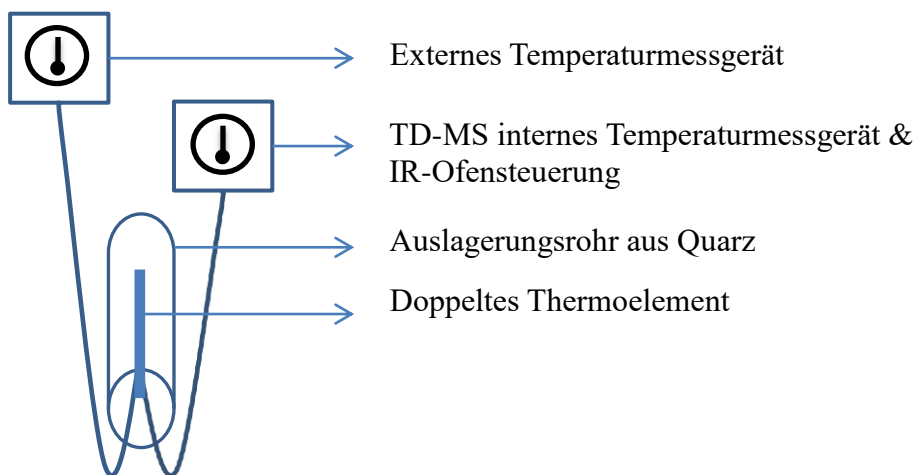


Abbildung 4-13: Schematischer Aufbau der Temperaturaufnahme mittels doppeltem Thermoelement.

Nach den Optimierungen ist es nun möglich, die genaue Probertemperatur festzustellen. Dadurch wird die exakte Bestimmung der Desorptionsenergien ermöglicht. Die Regelung für den IR-Ofen erfolgt über die Probertemperatur und die Temperaturen werden in einem Zeitintervall von 0,1 Sekunden aufgezeichnet und können abschließend dem entsprechenden MS-Signal zugeordnet werden.

4.3 Kühlung des Auslagerungsrohres

Nach einer Analyse wird der IR-Ofen ca. 20 Min. auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Reduzierung der Abkühlzeit wurde ein Walzenventilator verwendet.



Abbildung 4-14 : Walzenventilator zur beschleunigten Kühlung des Quarzrohres, in dem sich die Analysenprobe befindet.

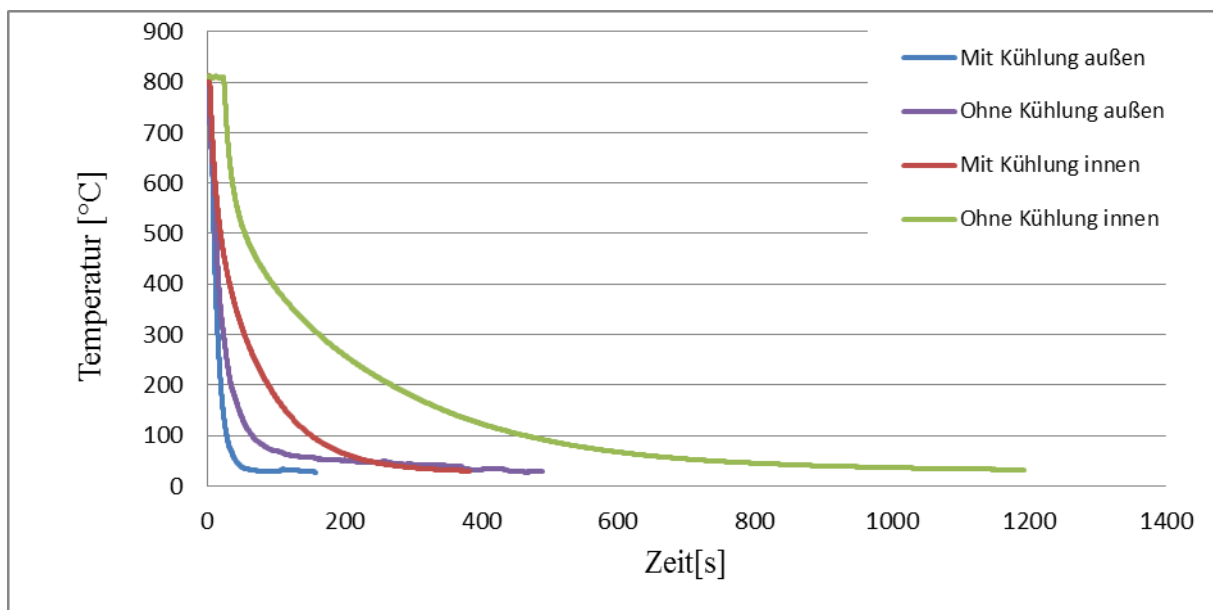


Abbildung 4-15: Abkühlverhalten des IR-Ofens bei verschiedenen Abkühlmethoden. Blau: Es wird aktiv gekühlt mittels Walzenventilator, die Temperatur wird am Auslagerungsrohr außen gemessen. Violett: Es findet keine aktive Kühlung statt. Die Temperatur wird am Auslagerungsrohr außen gemessen. Rot: Es wird aktiv gekühlt mittels Walzenventilator die Temperatur wird im Auslagerungsrohr innen gemessen. Grün: Es findet keine aktive Kühlung statt, die Temperatur wird im Auslagerungsrohr innen gemessen.

In Abbildung 4-15 ist das Abkühlverhalten des IR-Ofens mit unterschiedlichen Abkühlmethoden zu sehen, wobei „innen“ hierbei bedeutet, dass sich der Temperaturmessfühler im Auslagerungsrohr befindet, und „außen“ bedeutet, dass er sich außerhalb des Rohrs befindet. Die Versuche zeigen, dass mit dem Walzenventilator eine schnellere Abkühlung erreicht werden kann. Die Abkühlzeit beträgt nur ca. 130 Sekunden. Die Temperatur außen am Rohr ohne Kühlung benötigt ca. 400 Sekunden, um auf eine Temperatur unter 35°C zu sinken.

4.4 Einfluss der Gasweglänge auf das Analysenergebnis

Bei dieser Versuchsreihe wird untersucht, ob und inwieweit die Länge des Gasweges die Messergebnisse beeinflusst.

Nach theoretischen Berechnungen von Turnbull sollten bei der Auftragung der Desorptionsrate gegen die Zeit, der einzelnen Aufheizraten bei der Bestimmung der Desorptionsenergie den gleichen Anstieg aufweisen [71]. Da dies bei den praktischen Messungen, wie in Abbildung 4-16 zu sehen, nicht der Fall war, wurde vermutet, dass dies an der Wegstrecke zwischen dem Auslagerungssofen und dem MS liegen könnte. Um dies zu überprüfen, wurden vier verschiedene Gasweglängen (1,4 m; 3,4 m; 6 m und 12 m) untersucht.

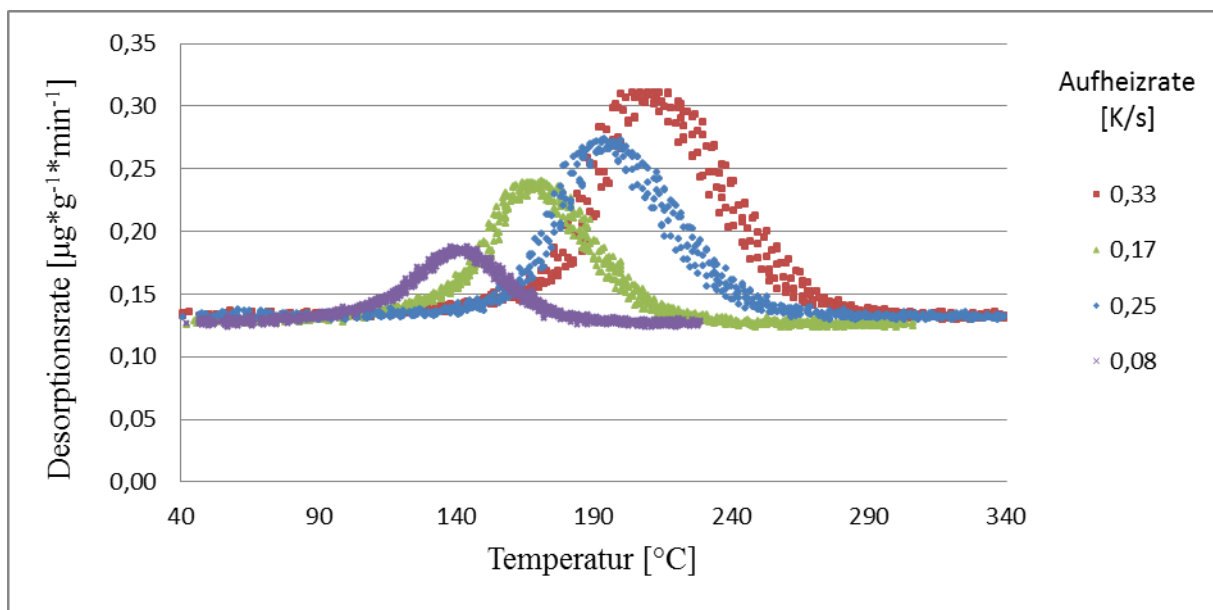


Abbildung 4-16: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer mit NH_4SCN beladenen Probe mit Nanoausscheidungen und bei verschiedenen Aufheizraten.

In Abbildung 4-17 ist der apparative Aufbau zu sehen.

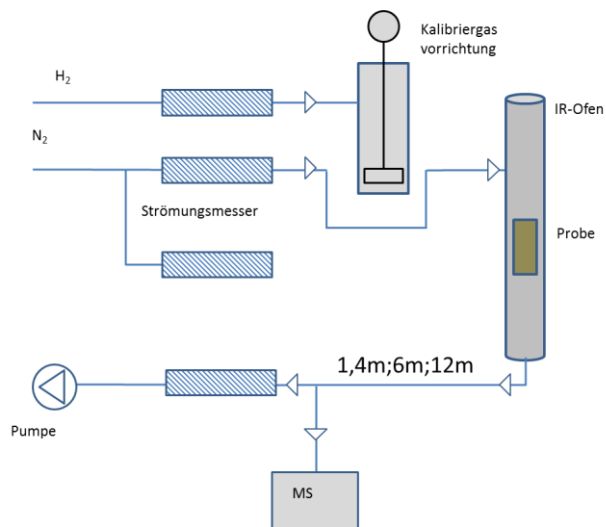


Abbildung 4-17: Schematischer Aufbau der TD-MS Anlage mit angepassten Gasweglängen von 1,4 - 3,4 - 6 und 12 Meter, bei der die Kalibriervorrichtung umgangen wurde.

Für die Untersuchungen wurden neben dem ursprünglichen Geräteaufbau noch drei zusätzliche Gasweglängen untersucht. Die Gasschläuche mit den unterschiedlichen Längen wurden direkt nach dem Auslagerungsrohr angebracht und führen direkt ins Massenspektrometer. Bei den Messungen im ursprünglichen Gerätezustand beträgt die Schlauchlänge 3,4 m. Weiter wurde eine verkürzte Gasweglänge von 1,4 m verwendet. Um festzustellen, ob eine Verlängerung des Gasweges Einfluss auf die Bestimmung der Desorptionsenergie hat, wurde der Gasweg auf 6 Meter und 12 Meter erweitert. In Abbildung 4-18 sind die Mittelwerte der entsprechenden Desorptionsenergien zu sehen.

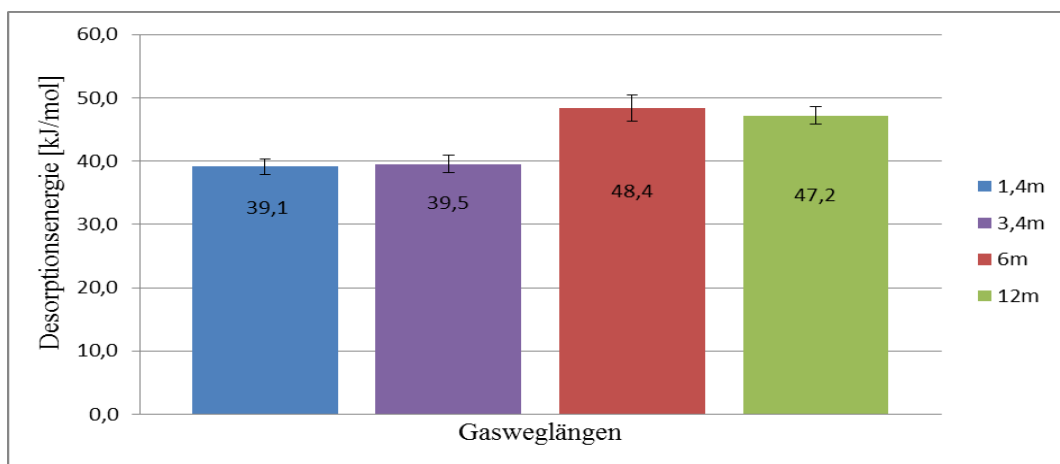


Abbildung 4-18: Mittelwert der H₂-Desorptionsenergie mit unterschiedlichen Gasweglängen von mit NH₄SCN beladenen Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen.

Tabelle 4-3: Einfluss der Gasweglänge auf die Desorptionsenergie.

Gasweglänge	Desorptionsenergie [kJ/mol]			
	1,4 m	3,4 m	6 m	12 m
1. Messung	40,4	41,0	49,4	43,9
2. Messung	38,8	38,2	46,0	48,1
3. Messung	38,1	39,4	49,9	49,5
Mittelwert [kJ/mol]	39,1	39,5	48,4	47,2
Standardabweichung [kJ/mol]	1,2	1,4	2,1	3,0
rel. Standardabweichung [%]	3,02	3,55	4,30	6,26

Die relativen Standardabweichungen zeigen eine Streuung der Messergebnisse. Aus den Ergebnissen lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen und so kann keine signifikante Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Wegstrecke, die das Gas zurücklegen muss, festgestellt werden. Diese Abweichungen in den Desorptionsenergien sind somit nicht durch die unterschiedlichen Gasweglängen zu erklären. Es könnte sich hierbei um Diskrepanzen handeln, die durch die Beladung (Konzentrationsunterschiede der Ammoniumthiocynat-Lösung) aufgetreten sind. Weiterhin kann die Inhomogenität des Materials durch Unterschiede in der Versetzungsdichte oder die Größe und Anzahl an Ausscheidungen für die Abweichungen verantwortlich sein. Die möglichen Einflüsse durch die Beladungen und die Materialeigenschaften werden in Kapitel 5.2 erläutert. Nach dem Geräteumbau traten keine signifikanten Unterschiede in der Signalverschiebung auf. Die Ursache hierfür könnten Ventilschaltungen in dem TD-MS sein. Weitere Gründe hierfür können Unterschiede in der Zusammensetzung des Probenmaterials sowie Abweichungen in der Beladung sein.

4.5 Einfluss der Matrix und des Trägergases auf das Analysenergebnis

Bei einigen Messungen ist ab einer Temperatur von ca. 400°C ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu beobachten, das nicht mit dem Wasserstoff aus der Probe in Verbindung gebracht werden konnte.

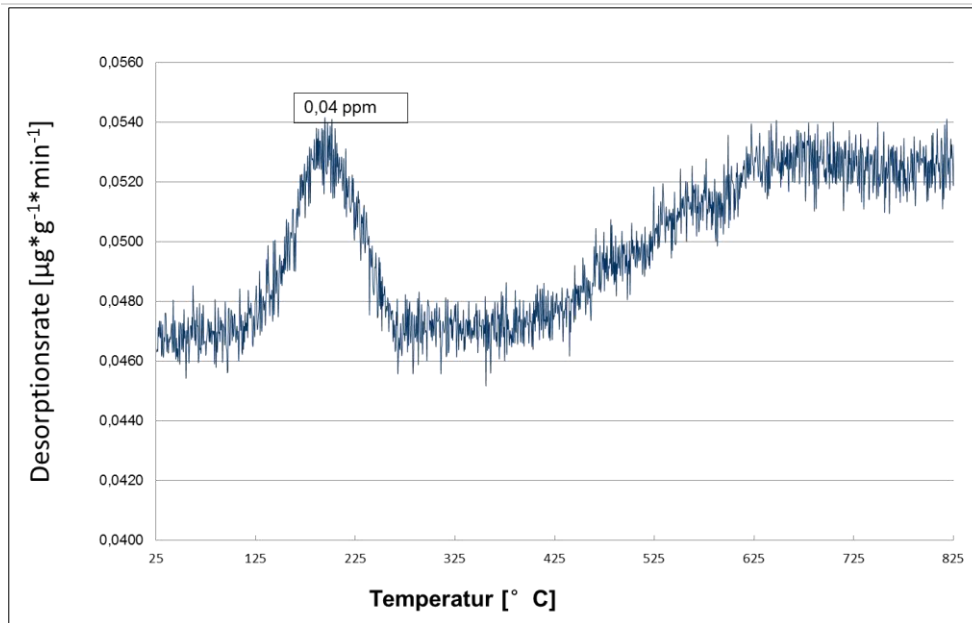


Abbildung 4-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer mit NH_4SCN beladenen Mehrphasenstahl-Probe bei einer Aufheizraten 0,5 K/s.

Smuk konnte diese Auffälligkeit nicht einordnen [72]. Takai geht bei diesem Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate von instrumentellen Interferenzen aus [62].

Nach den ersten Versuchsreihen wurde vermutet, dass es sich um eine Wechselwirkung des Trägergasstromes mit der heißen Probenoberfläche handelt, bei der Feuchtigkeit aus dem Trägergas an der heißen Probenoberfläche zersetzt wird und so ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate verursacht, welches nicht dem Wasserstoff aus dem Metallgitter entspricht. Um dies zu bestätigen, wurden Messungen mit unterschiedlichen Legierungselementen wie Nickel, Kupfer, Mangan, Titan sowie mit Keramik und einem Bor-Mangan-Stahl durchgeführt. Zu diesen Messungen wurde noch eine Blindwert-Messung durchgeführt.

Um den Einfluss der Art des Trägergases auf die Analyse zu überprüfen, kamen die folgenden Trägergase zum Einsatz: Stickstoff 6.0; Argon 4.6; Helium 5.0.

Exemplarisch werden im Weiteren die Ergebnisse der Messungen mit den folgenden Materialien gezeigt:

Mangan, Kupfer, Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa.

Die Ergebnisse der Messungen, bei denen Nickel, Titan und Keramik als Probenmaterial verwendet wurden, sowie die der Blindmessungen befinden sich im Anhang.

Die Trägergasversuche wurden nur mit dem Kupfer und der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa durchgeführt.

In den folgenden Diagrammen ist die Wasserstoff-Desorptionsrate für die Elemente Kupfer und Mangan sowie für das Probenmaterial (Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa) zu sehen. Abbildung 4-20 zeigt die Abhängigkeit der Wasserstoff-Desorptionsrate einer Kupferprobe. Es ist kein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate erkennbar.

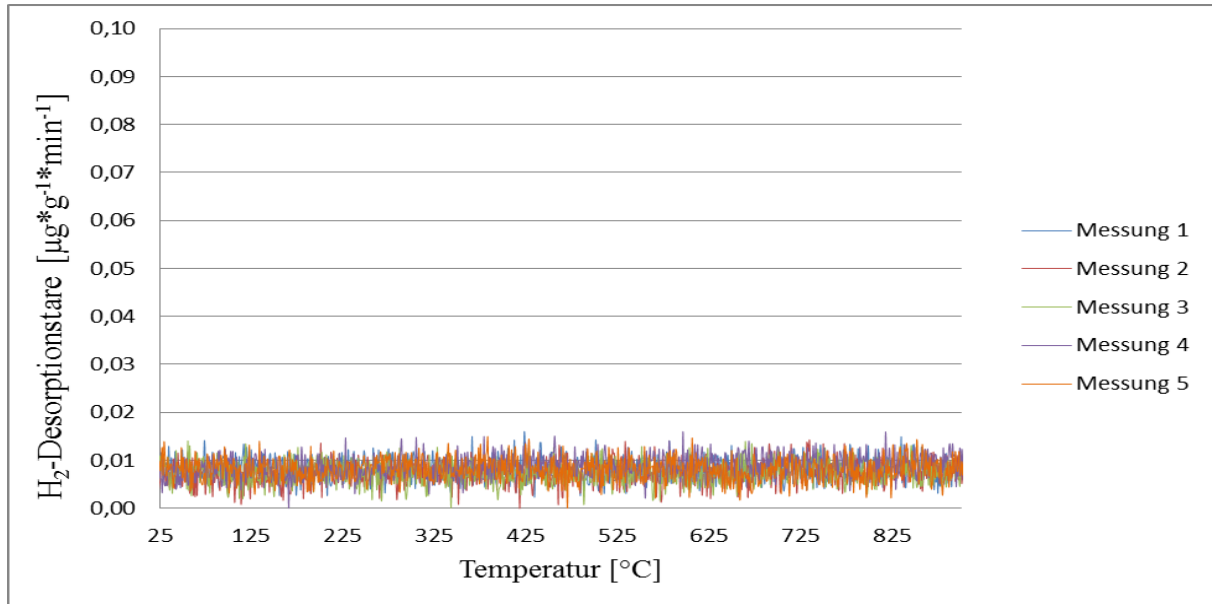


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33 K/s. Kupferprobe (n=5)

Des Weiteren sieht man in Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 beim Mangan und bei der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa einen leichten Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate ab ca. 600 $^{\circ}\text{C}$. Bei diesem Anstieg könnte es sich um Feuchtigkeit aus dem Trägergas handeln, die an den heißen Probenoberflächen katalytisch zersetzt wird und so Wasserstoff freisetzt.

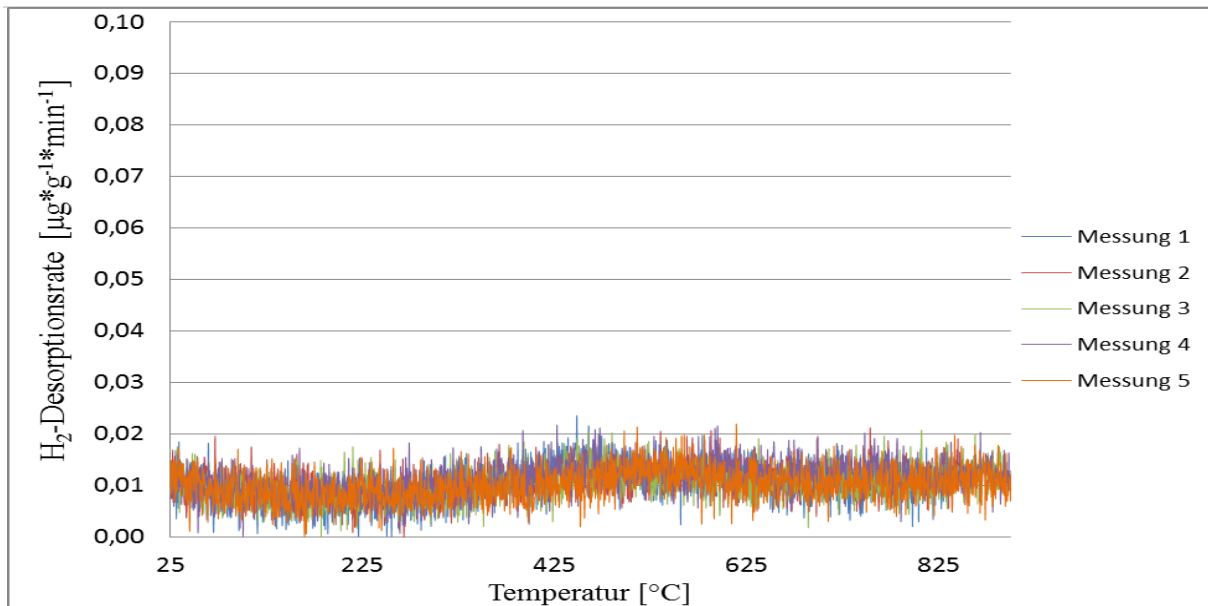


Abbildung 4-21: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer analysierten Manganprobe (n=5) von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33 K/s

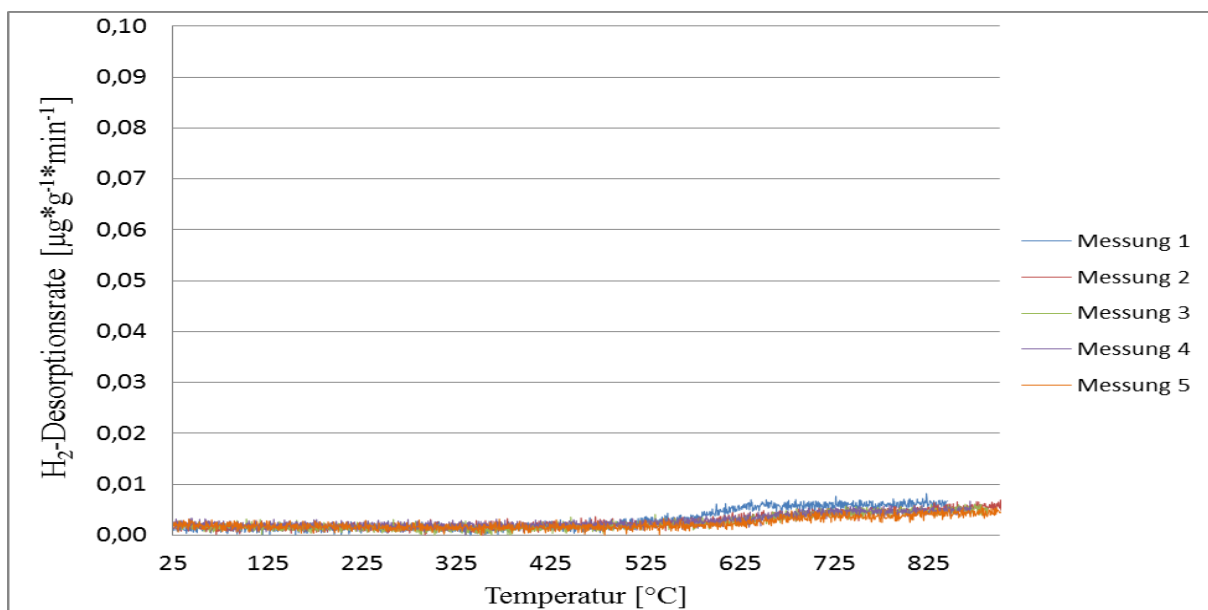


Abbildung 4-22: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa Probe (n=5) Messung von der Temperatur bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.

Um eine deutlichere Auflösung zu erhalten, wurden diese Abbildungen mit einer verkleinerten y-Achse dargestellt. Die folgenden Abbildungen weisen diese Verkleinerung nicht mehr auf.

Nach Entfernung der Trocknungsreagenzien wurden analoge Messungen durchgeführt. Dieser Versuchsaufbau entspricht dem bei der Bestimmung der Desorptionsenergie. In Abbildung 4-23 ist die Desorptionsrate von Wasserstoff mit Kupfer als Probenmaterial zu sehen. Es ist kein signifikanter Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu erkennen.

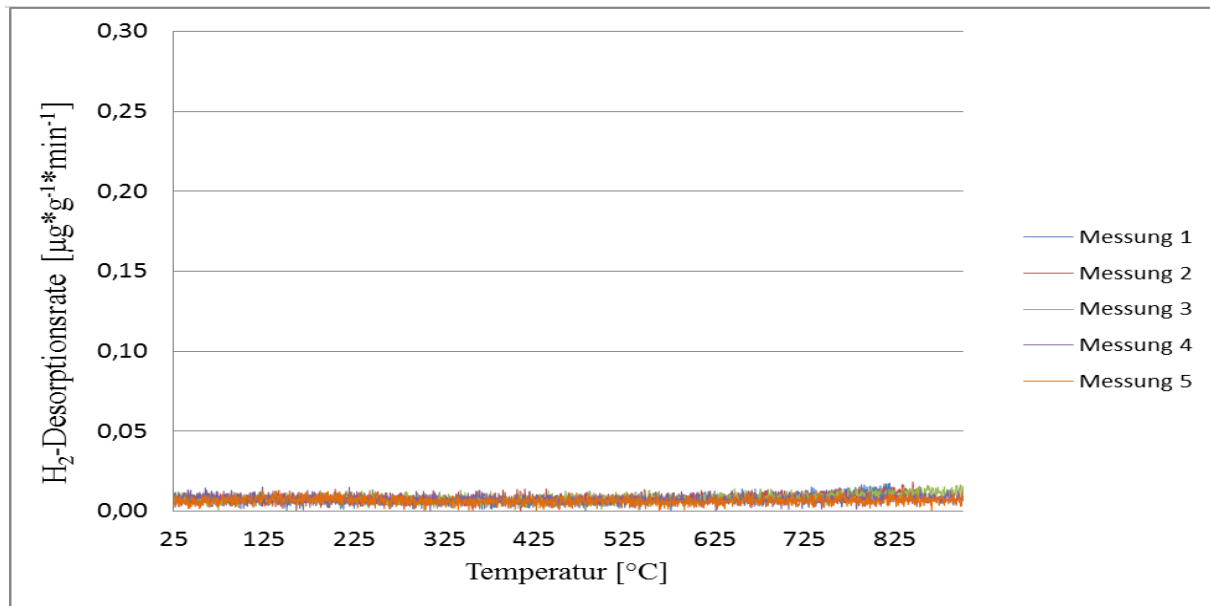


Abbildung 4-23 Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate, einer Kupferprobe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom, von der Temperatur. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.

Zum Vergleich sieht man in Abbildung 4-24 einen Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate mit Mangan als Probenmaterial. Das deutet darauf hin, dass es sich um Feuchtigkeit und nicht um Kohlenwasserstoffverbindungen handelt. Werden zum Beispiel aliphatische Alkohole bei 200 bis 300 $^{\circ}\text{C}$ über reduzierendes Kupfer geleitet, entsteht Wasserstoff [73]. Für den Fall, dass es sich um Kohlenwasserstoffe handeln würde, hätten sich diese sowohl an der heißen Kupferprobe als auch an der heißen Manganprobe zersetzt [74]. Dies hätte zur Folge, dass Wasserstoff freigesetzt worden wäre und somit ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate in beiden Diagrammen zu beobachten wäre. Da dies nicht der Fall war, kann man daraus schließen, dass der Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate bei der Manganprobe nicht durch Kohlenwasserstoffe aus dem Trägergas verursacht wurde.

Der Anstieg wird von der ersten Messung (blau) bis zur letzten Messung (orange) schwächer. Eine Erklärung hierfür kann die immer stärker werdende Oberflächenbelegung sein.

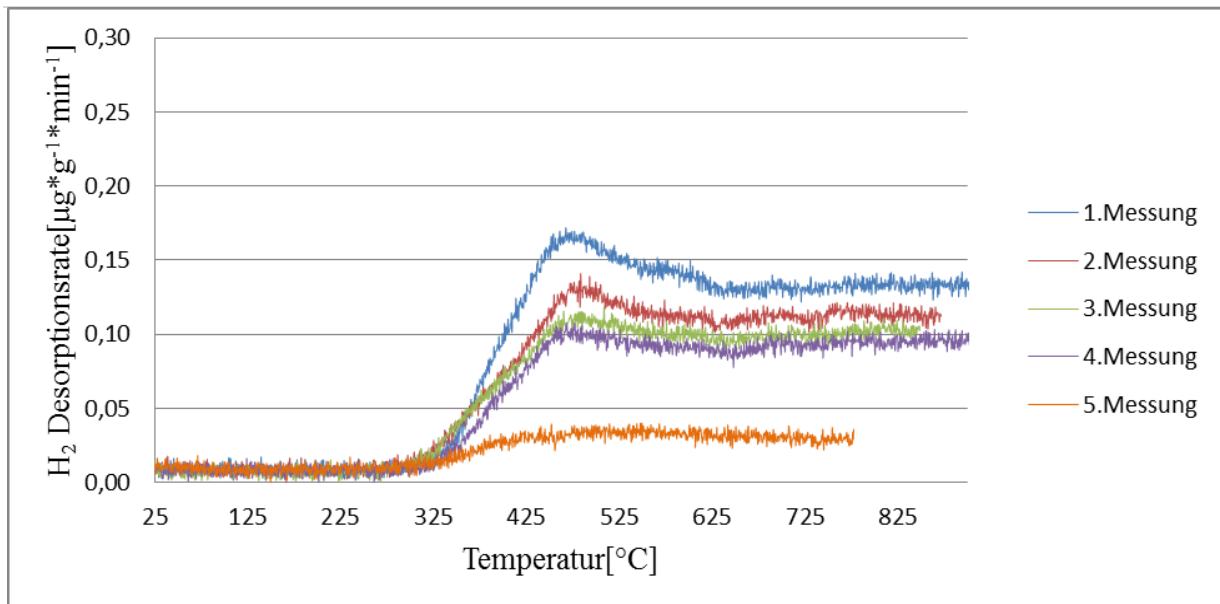


Abbildung 4-24: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate der Temperatur, einer Manganprobe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.

Dies ist in abgeschwächter Form auch bei der Analyse der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa in Abbildung 4-25 zu sehen. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Material nur ca.1 bis 2 % Mangan enthält.

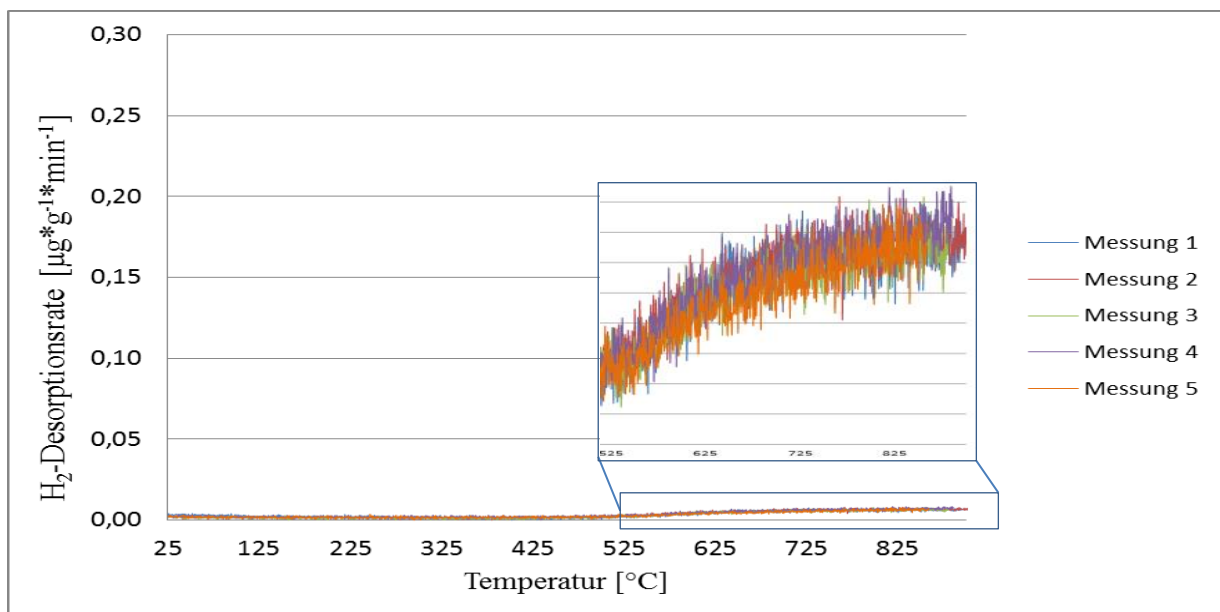


Abbildung 4-25: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate, einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa Probe (n=5) ohne Trocknungsmittel im Gasstrom, von der Temperatur. Bei einer Aufheizrate von 0,33K/s.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit aus dem Trägergas zu verdeutlichen, wurde eine Versuchsreihe mit angefeuchtetem Trägergas durchgeführt. Hierzu wurde das Trägergas durch eine Waschflasche mit VE-Wasser geleitet, wobei es einen Wassergehalt von ca. 7 g H₂O /m³ aufgenommen hat.

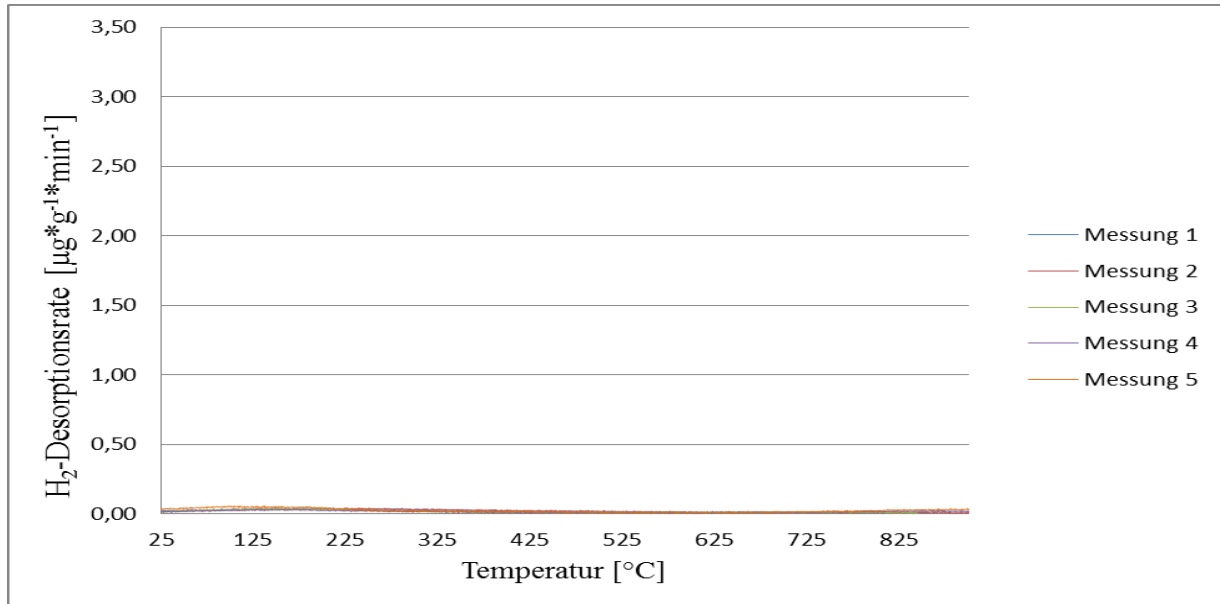


Abbildung 4-26: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer Kupferprobe von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

In Abbildung 4-26 ist die Abhängigkeit der Wasserstoffdesorptionsrate von der Zeit, einer Kupferprobe und angefeuchtetem Trägergas zu sehen. Es zeigt keinen signifikanten Anstieg, was darauf hinweist, dass die Feuchtigkeit des Trägergases nicht an der Kupferoberfläche zersetzt wird. In Abbildung 4-27 ist die Abhängigkeit der Wasserstoffdesorptionsrate von der Zeit dargestellt, welches bei der Analyse von Mangan mit angefeuchtetem Trägergas (ca. 7 g H₂O/m³) erhalten wird. Deutlich ist der Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu erkennen. Auch hierbei ist die Abstufung zwischen den einzelnen Messungen zu sehen, welche auf die zunehmende Oberflächenbelegung nach jeder Messung hinweist. Die Sprünge der Wasserstoffdesorptionsrate im Temperaturbereich um 800°C könnten auf ein Abplatzen der Oberfläche und der damit entstehenden neuen aktiven Bereiche zurückzuführen sein.

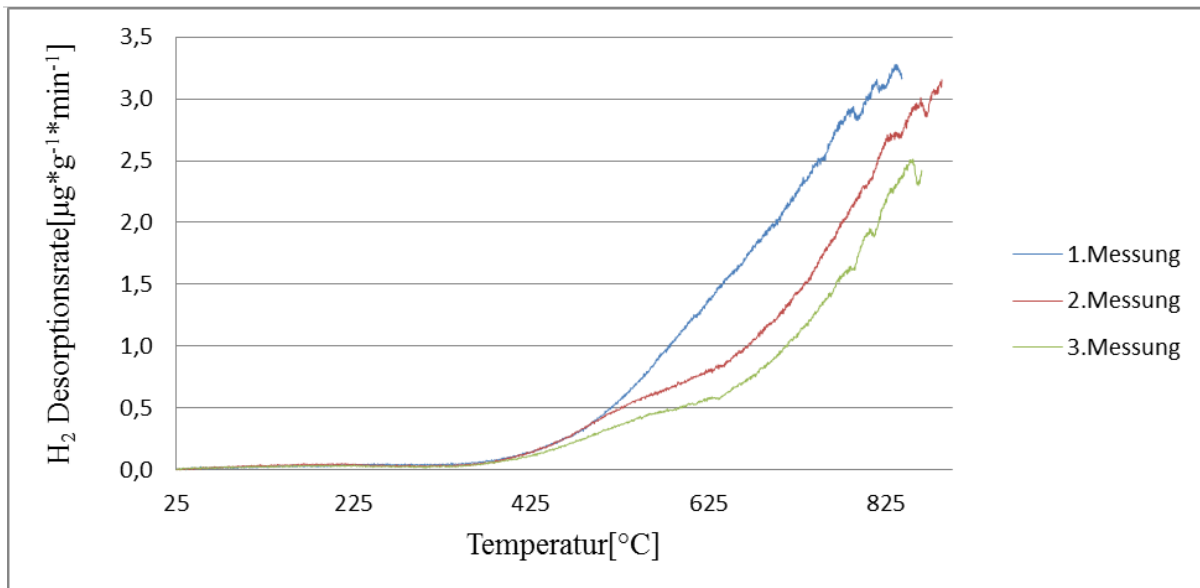


Abbildung 4-27: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate einer Manganprobe von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

Abbildung 4-28 zeigt die Abhängigkeit der Wasserstoffdesorptionsrate von der Temperatur mit einer Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa und angefeuchtetem Trägergas. Auch in diesem Fall ist ein Anstieg der Desorptionsrate erkennbar. Der Verlauf ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Untersuchung des Mangans. Dies liegt vermutlich ebenfalls an dem geringen Mangananteil in der Probe. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 4-4 zu sehen.

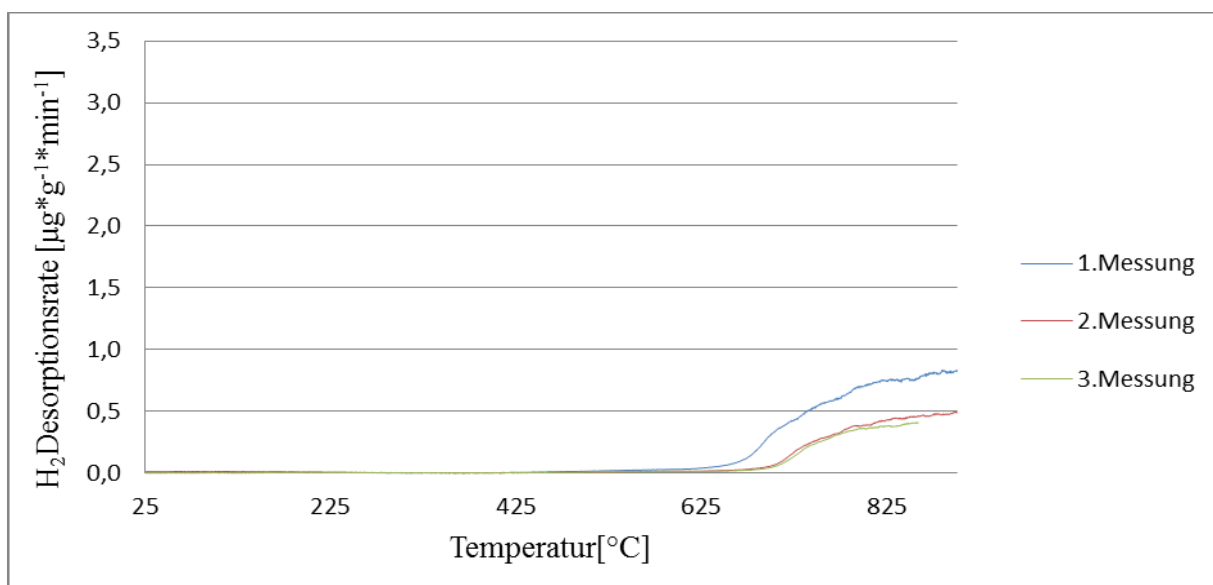


Abbildung 4-28: Abhängigkeit der H_2 -Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur, bei der angefeuchtetes Trägergas verwendet wurde. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

Tabelle 4-4: Chemische Elementanalyse der Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa

Element	<u>C</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Al</u>	<u>B</u>	<u>Cr</u>
Gehalt [%]	0,22-0,25	0,2-0,3	1,26-1,40	0,02	0,003	0,02-0,05	0,005	0,1-0,2
Element	<u>Cu</u>	<u>Mo</u>	<u>N</u>	<u>Ni</u>	<u>Nb</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	
Gehalt [%]	0,1	0,05	0,007	0,1	0,003	0,02-0,035	0,01	

Mit dem Einsatz verschiedener Trägergase soll überprüft werden, ob der Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate vermieden werden kann.

In den Abbildung 4-29 bis 4-31 sind die Auftragungen der Desorptionsraten gegen die Temperatur einer Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa zu sehen unter Verwendung verschiedener Trägergase.

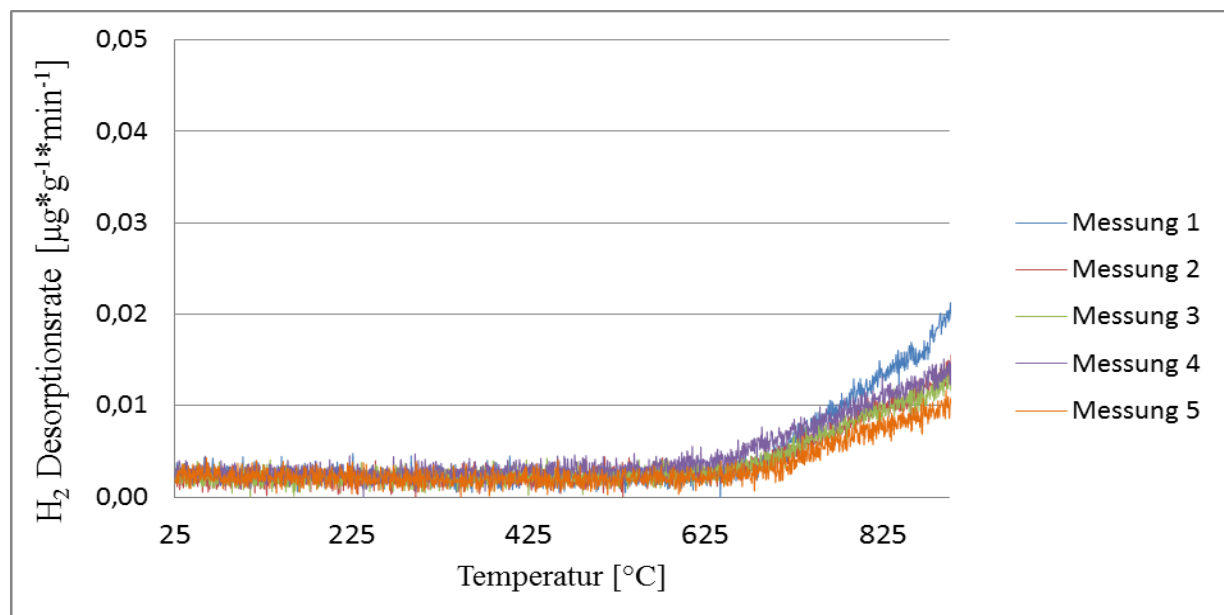


Abbildung 4-29: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Stickstoff 6.0 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

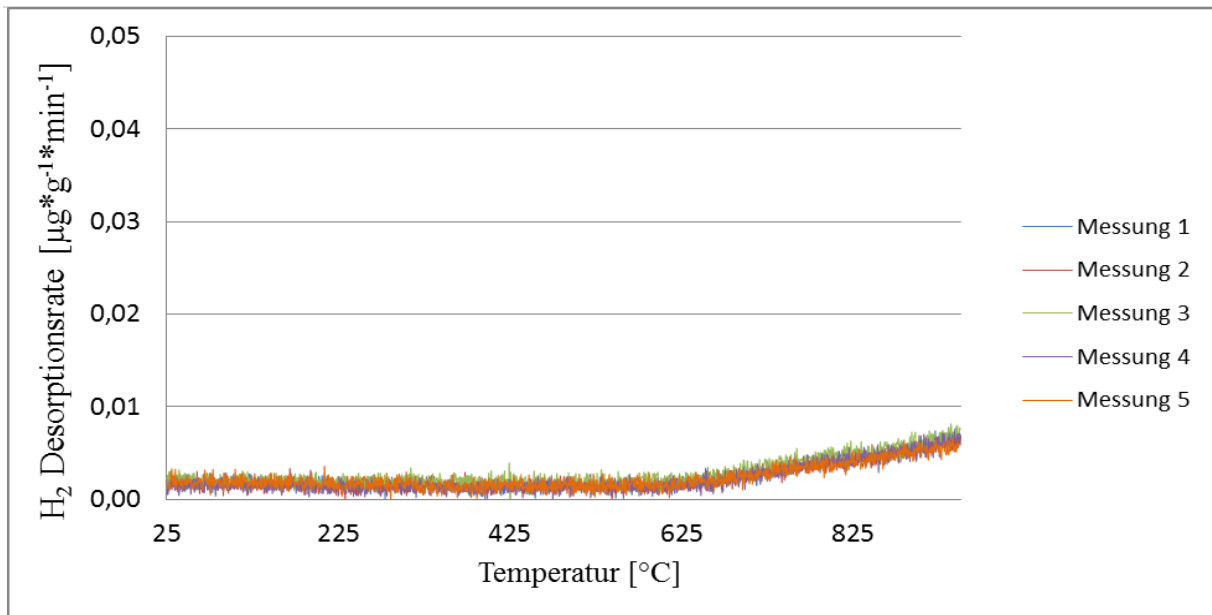


Abbildung 4-30: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Argon 4.6 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

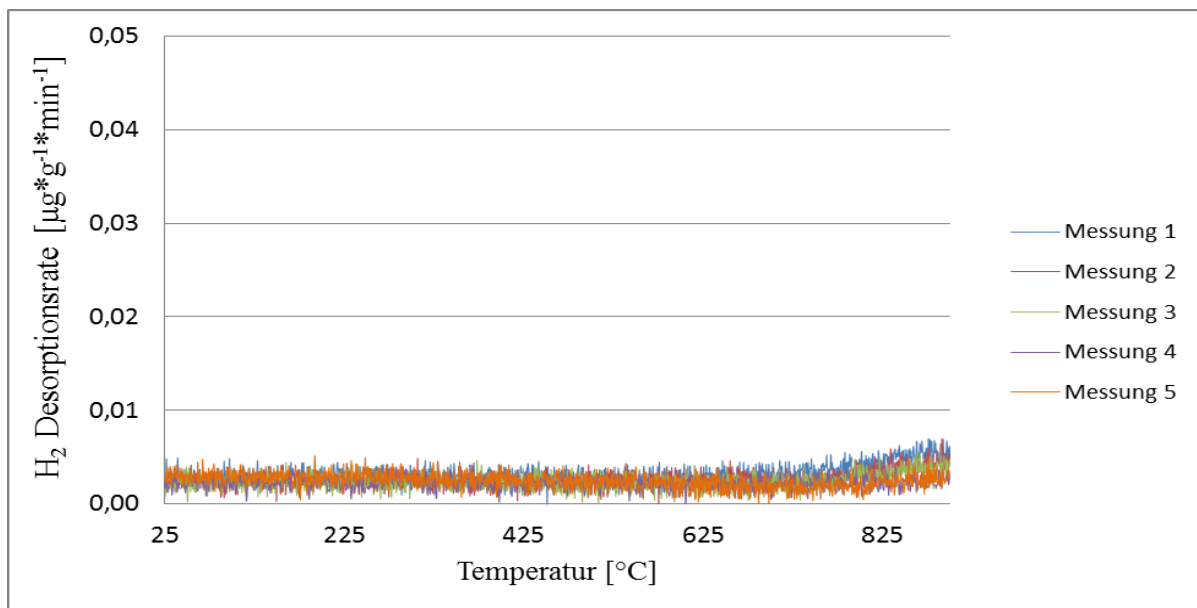


Abbildung 4-31: Abhängigkeit der H₂-Desorptionsrate einer Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa von der Temperatur. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet. Die Aufheizrate beträgt 0,33 K/s.

Die Ergebnisse zeigen, dass Argon und Helium nur einen geringen Einfluss auf die Wasserstoffdesorptionsrate haben. Ein signifikanter Unterschied zwischen Stickstoff und Argon ist nicht erkennbar. Die Ergebnisse der Untersuchung einer Kupferprobe zeigten in allen drei Fällen keinen Anstieg; sie sind im Anhang zu finden.

Zusammenfassend gilt, dass mit angefeuchtetem Trägergas in Verbindung mit Kupfer kein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu erkennen ist. Bei der Verwendung von Mangan und der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa als Probenmaterial ist ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate deutlich zu erkennen, ebenso wie der Effekt, dass der Anstieg bei jeder Messung an Intensität verliert. Der Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate im Temperaturbereich ab 500°C, die bei verschiedenen Messungen festzustellen sind, könnten durch das Zersetzen von Wasser auftreten. In der Wasserstoffherstellung wird der Effekt verwendet, dass Wasser an einer heißen Probenoberfläche zu Wasserstoff und Sauerstoff reagiert. Beim Hydrosol-Verfahren wird Wasserdampf über ein Metalloxid bei über 800°C geleitet, wobei sich Wasserstoff und Sauerstoff bilden [75]. Beim Einsatz der verschiedenen Trägergase für die Analyse der Kupferprobe ist kein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu beobachten. Folglich sollte vor der Messung die chemische Zusammensetzung bekannt sein, damit keine falschen Annahmen bei der Auswertung der Auftragungen der Desorptionsraten gegen die Zeit getroffen werden.

Die unterschiedlichen Reaktivitäten von Kupfer und Mangan lassen sich auch im Richard Ellingham-Diagramm wiederfinden [76]. Es zeigt die freie Bildungsenthalpie von Oxiden in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Richardson-Ellingham-Diagramm liegen die Kurven der edleren Metalle über denen der unedleren, letztere weisen dementsprechend eine höhere Sauerstoffaffinität auf und sind als Reduktionsmittel prinzipiell geeignet, während sie selbst teilweise nur schwer zu reduzieren sind. Aus dem Richardson-Ellingham-Diagramm ist abzulesen, dass eine Phasenänderung (z. B. von festem zu flüssigem Metall) einen großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpotentials hat (Phasenänderungen führen zu einer geänderten Steigung der Geraden). Es muss aber beachtet werden, dass das Richardson-Ellingham-Diagramm ideale Bedingungen voraussetzt, sodass z. B. eine von eins verschiedene Aktivität des Metalls und des Oxids, etwa durch die Bildung von Mischphasen, zu einer Abweichung von den dargestellten Zusammenhängen führt. Beim Kupfer liegt die freie Enthalpie für die Bildung von Oxiden höher als beim Mangan, was darauf hinweist, dass die Oxidation des Mangans bevorzugter abläuft [77].

Bei der Verwendung von Stickstoff 6.0 für die Analyse der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa ist der gleiche Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu beobachten. Wird dagegen Argon 6.0 eingesetzt, wird eine geringe Abnahme der Desorptionsrate deutlich. Der geringste Anstieg der Desorptionsrate ist bei der Verwendung von Helium zu sehen. Der routinemäßige Einsatz von Helium ist aufgrund der immer steigenden Einkaufspreise keine Option.

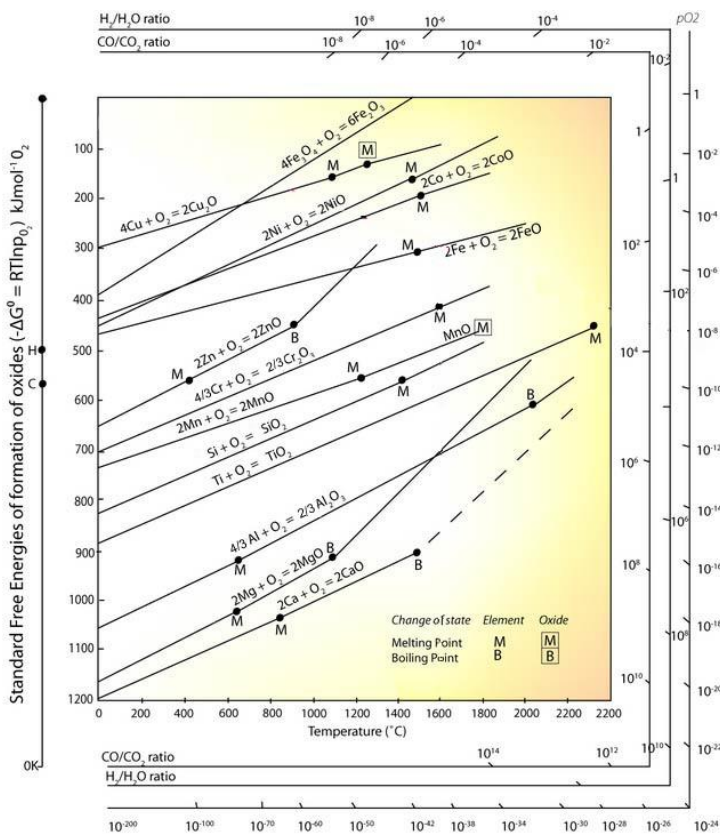


Abbildung 4-32: Richard Ellingham Diagramm [76]

Um die Bildung von Oxidschichten zu bestätigen, wurden die Metalle mit einem Röntgendiffraktometer und Rasterelektronenmikroskop untersucht.

4.5.1 Untersuchungsergebnisse zur Oberflächenoxidation bei der Verwendung von angefeuchtetem Stickstoffträgergas mit dem Röntgendiffraktometer (XRD) und Rasterelektronenmikroskop (REM)

In Abbildung 4-33 und Abbildung 4-34 sind die Analyseergebnisse der oberflächendiffraktometrischen Messungen zu sehen.

Abbildung 4-33 zeigt das Diffraktogramm einer Kupferprobe, bei der die Oberfläche mit Schleifpapier gereinigt und eine bestehende Oxidschicht entfernt wurde. Im Spektrum sind nur die Kupferreflexe zu erkennen.

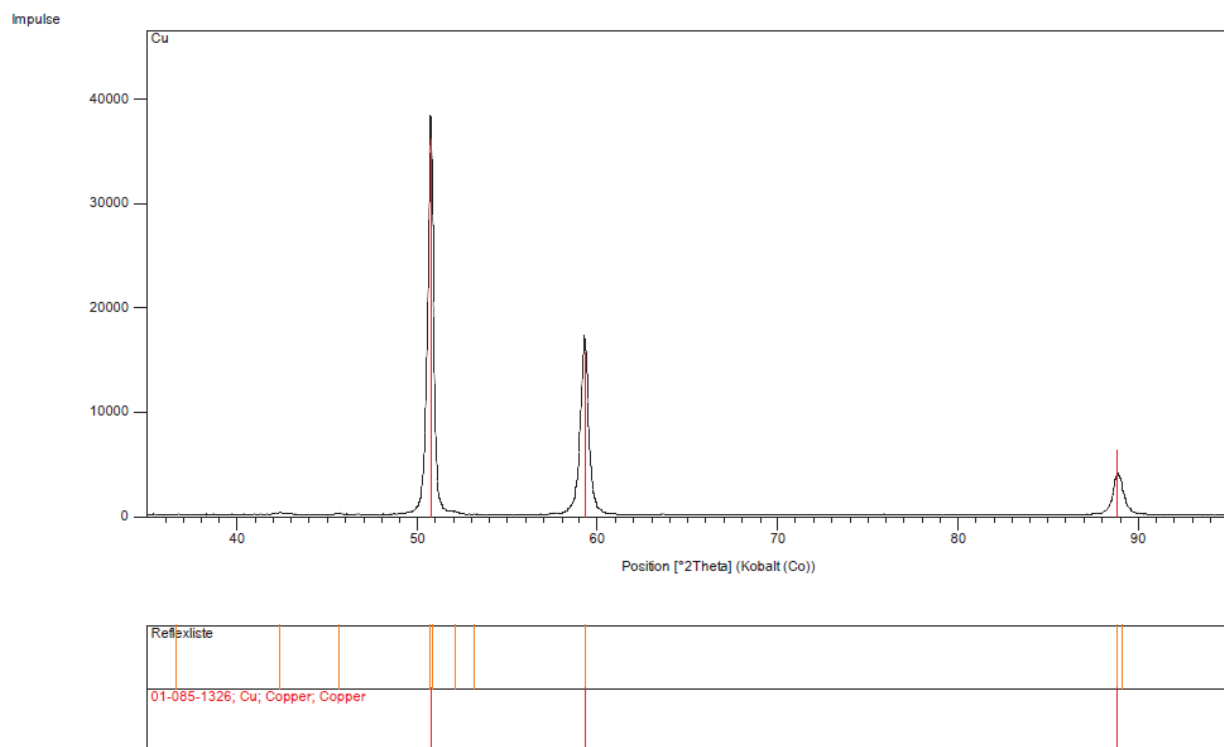


Abbildung 4-33: XRD Aufnahme einer mit Schleifpapier gereinigten reinen Kupferprobe, die an einem Oberflächendiffraktometer unter streifendem Einfall (3° , Co Ka-Strahlung) gemessen wurde.

In Abbildung 4-34 ist das Diffraktogramm einer Kupferprobe zu sehen, bei der die Probe einmal für eine TD-MS-Messung verwendet wurde. Die Messung wurde mit einer Aufheizrate von 0,33K/s durchgeführt.

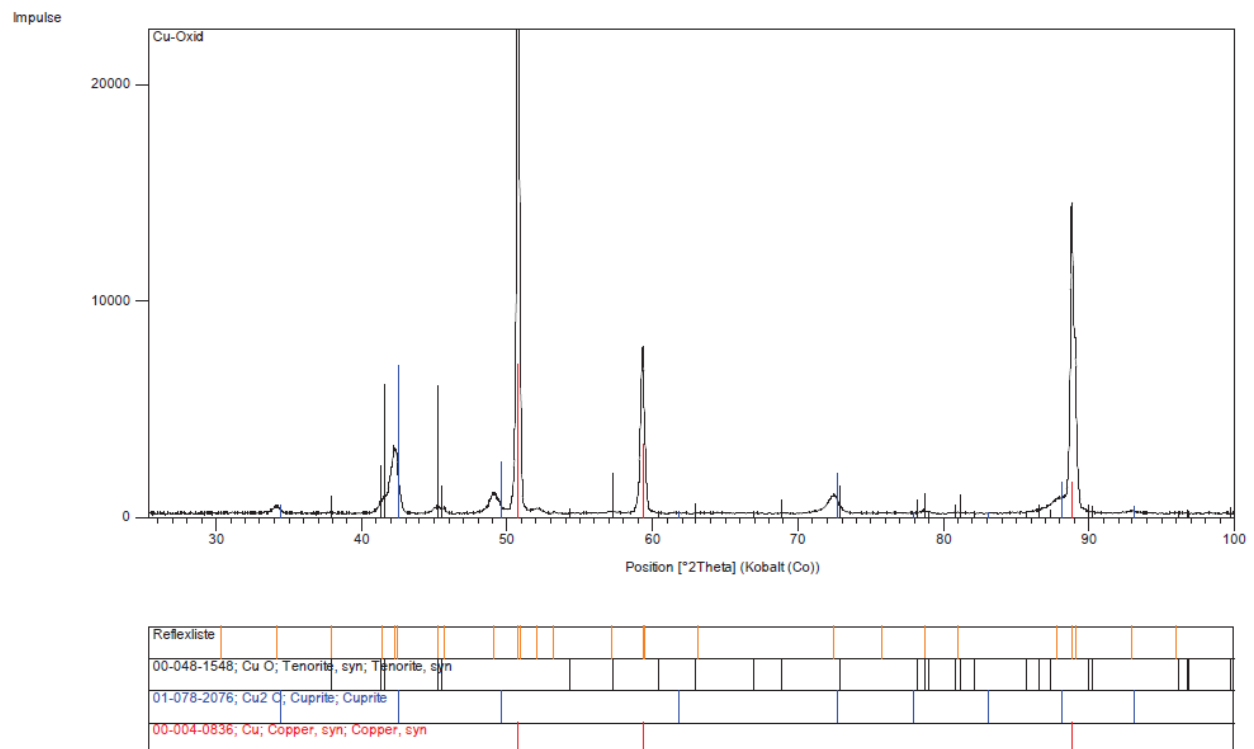


Abbildung 4-34: XRD Aufnahme der reinen Kupferprobe nach einer Messung mit der TD-MS bei einer Aufheizrate von 0,33K/s. Anschließend wurde diese an einem Oberflächendiffraktometer, unter streifendem Einfall (3°, Co Ka-Strahlung) gemessen.

Aufgrund der XRD Spektren lässt sich darauf schließen, dass sich auf der Oberfläche der Kupferprobe nach der TD-MS-Messung eine Oxidschicht gebildet hat. Die Ergebnisse für die Manganprobe und für die Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa befinden sich im Anhang. Auch auf der Manganprobe war nach der TD-MS-Messung eine Oxidschicht zu finden. Die gebildete Oxidschicht auf der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa ist nicht eindeutig mittels XRD zu identifizieren, da sich verschiedene Siliziumoxide und Aluminiumoxide auf der Oberfläche gebildet haben.

Mit Hilfe des REM ist es möglich, diese Oxidschicht genau darzustellen. In Abbildung 4-35 sind die jeweiligen Oxidschichten des Mangans, des Kupfers und der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa nach der TD-MS Messung zu sehen. Beim Mangan und beim Kupfer hat sich eine gleichmäßige Oxidschicht gebildet. Auf der Bor-Mangan-Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500 MPa befindet sich eine Schicht aus Aluminiumsilikat mit Aluminiumoxid und -nitrid. Ursache hierfür sind Diffusionsvorgänge im Metall [12].

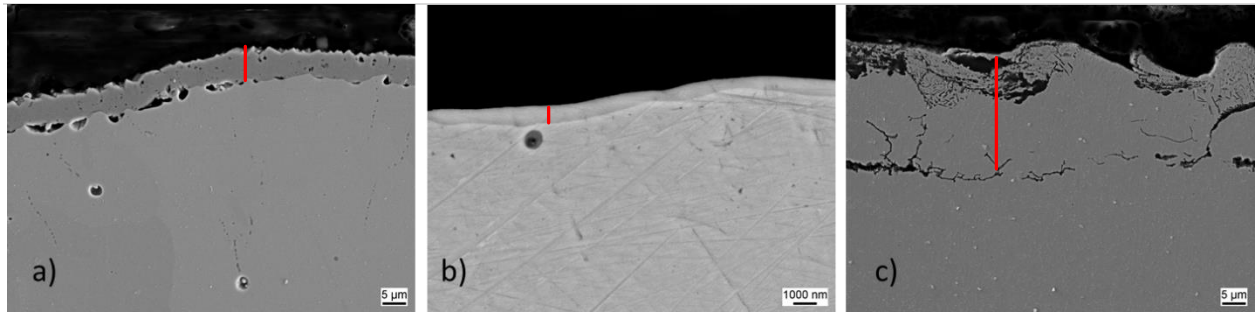


Abbildung 4-35: Oxidschichten von a)Mangan b) Kupfer und c) Bor Mangan Stahlprobe mit einer Festigkeit von 1500MPa nach der TD - MS-Messung. Schichtdicke —

Die Bildung der Oxidschicht lässt sich darauf zurückführen, dass die Feuchtigkeit aus dem Trägergas an der heißen Probenoberfläche zersetzt wird. Der entstandene Sauerstoff reagiert mit dem Metall unter Bildung einer Oxidschicht. Bestätigt wurde dies durch die massenspektrometrische Detektion des Wasserstoffes.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich nach der TD-MS-Messung eine Oxidschicht auf den Materialien bildet

Aus diesen Versuchen folgt zum einen, dass es notwendig ist, das Trägergas vor der Messung zu trocknen, und zum anderen, dass die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden sollte. So kann die Wasserstoffdesorptionsrate vermieden werden, welche nicht dem Wasserstoff zuzuordnen sind, der aus der Probe stammt.

4.5.2 Einfluss des Trägergasflusses auf das Analysenergebnis

In der Arbeit von Addach et al. wird für das Trägergas ein Gasfluss von 0,07 L/min für die GC-MS-Analyse beschrieben [78]. Für das verwendete Messgerät gibt es keinen Standardwert für den Gasfluss des Trägergases. Die Herstellervorgabe beträgt 1 Liter pro Minute. Um zu überprüfen, ob es bei diesen hohen Gasflüssen zu einem Abkühlen der Probe oder zu Verdünnungseffekten kommen kann, wurde die Bestimmung der Desorptionsenergie bei verschiedenen Trägergasflussgeschwindigkeiten durchgeführt. Es wurden folgende Flüsse verwendet: 1 L/min; 0,8 L/min; 0,6 L/min und 0,5 L/min. Alle Messungen wurden mit einem verkürzten Gasweg von 1,4 Meter, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, durchgeführt.

Aufgrund des offenen Gassystems des Geräts ist es nicht möglich, Flussgeschwindigkeiten unter 0,5 L/min zu wählen, da sonst Umgebungsluft mit in das Gerät gelangt und die Messung verfälscht. In Abbildung 4-36 ist die Abhängigkeit der Desorptionsenergien vom Trägergasfluss zu sehen.

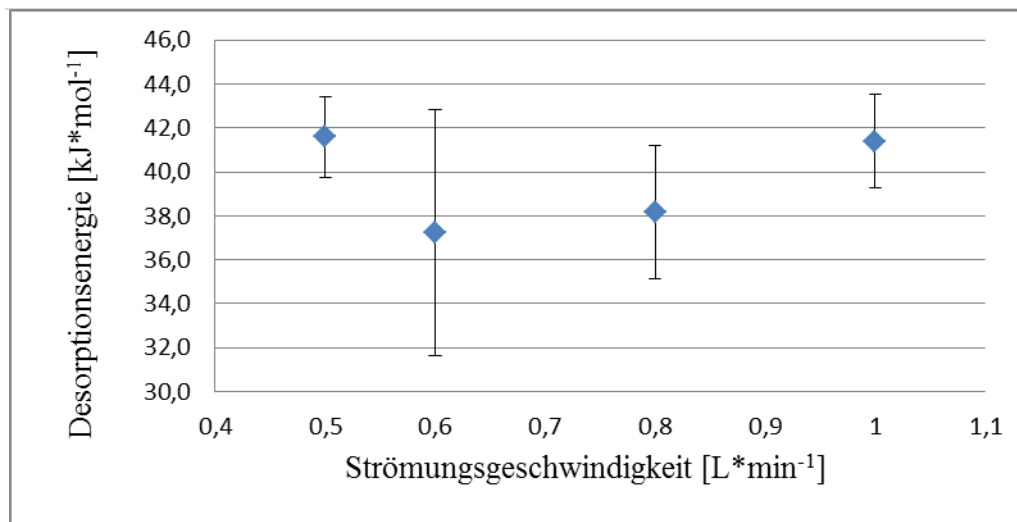


Abbildung 4-36: Vergleich der Desorptionsenergien bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases.

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases keinen Einfluss auf die Bestimmung der Desorptionsenergie hat. Somit hat die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,4 L·min⁻¹ bis 1 L·min⁻¹ keinen Einfluss auf die Proben temperatur.

Die Ergebnisse der Wasserstoffmessungen sind in Tabelle 4-5 zu sehen. Hierbei ist kein Verdünnungseffekt durch den Gasfluss zu erkennen.

Tabelle 4-5: Diff. Wasserstoffgehalt bei verschiedenem Gasfluss

	diff. Wasserstoffgehalt bei definiertem Gasfluss [ppm]			
	0,5 [l/min]	0,6 [l/min]	0,8 [l/min]	1 [l/min]
Mittelwert [ppm]	0,47	0,42	0,47	0,48
Standardabweichung [ppm]	± 0,02	± 0,05	± 0,05	± 0,05

Die Ergebnisse zeigen, dass die Strömungsgeschwindigkeit in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Desorptionsrate und den Wasserstoffgehalt hat. Vermutlich sind die Strömungsgeschwindigkeiten bei einem Anfangsgasfluss von 0,4 L·min⁻¹, so groß, dass man den Verdünnungseffekt nicht mehr erkennen kann. Bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten könnte dieser Effekt erkennbar werden. Aufgrund des Geräteaufbaus waren Versuche mit geringeren Strömungsgeschwindigkeiten nicht möglich.

4.6 Kalibrierung des TD-MS Verfahren

Um die Richtigkeit der Analysewerte zu gewährleisten, muss die Analysemethode kalibriert werden.

Kalibrierung

Für die Kalibrierung der Methode wird ein Standard benötigt mit einer bekannten Menge an Wasserstoff. Hierfür kann eine feste Probe oder ein Gasgemisch mit einem definierten Wasserstoffgehalt infrage kommen.

Der Vorteil einer festen Probe ist die einfache Handhabung. Der Nachteil besteht darin, dass die feste Probe bei der Kalibrierung spontan den gesamten Wasserstoff abgeben müsste, um eine Kalibrierung durchführen zu können.

Zudem ist nicht jedes Material für die Speicherung von Wasserstoff geeignet. Stähle mit ferritischem Gefüge lassen sich einfach mit Wasserstoff beladen, jedoch effundiert der Wasserstoff schon bei Raumtemperatur. Stähle mit martensitischem Gefüge können Wasserstoff auch bei Raumtemperatur speichern, es ist jedoch schwierig, dieses Material reproduzierbar mit Wasserstoff zu beladen.

Aus diesen Gründen wird für die Kalibrierung der TD-MS-Apparatur eine Synthesegasmischung mit 95 % Stickstoff und 5 % Wasserstoff verwendet. Über die Gasdosiereinheit im Gerät werden fünf verschiedene bekannte Volumina gemessen. Unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes und der Druck- und Temperaturbestimmung, kann die Masse des gemessenen Wasserstoffes berechnet werden. [69].

Über die verschiedenen Volumina lässt sich nun ein Kalibrationsfaktor bestimmen. Hierfür werden die Integrale der jeweiligen Messungen benötigt.

$$F = \frac{\text{Integral}}{m_{H_2}}$$

Gleichung (4-2)

F: Kalibrationsfaktor [mA*s/μg]

Die Bestimmung der Nachweisgrenze wurde nach dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt [79, 80]. Hierfür wurde Formiergas der Firma Air Liquid verwendet. Das Gas enthält 0,2 % Wasserstoff und 99,8 % Stickstoff. .

Hiernach entspricht ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 3:1 der Nachweisgrenze. Nach den Messungen konnte eine Nachweisgrenze von 0,05 µg/g ermittelt werden.

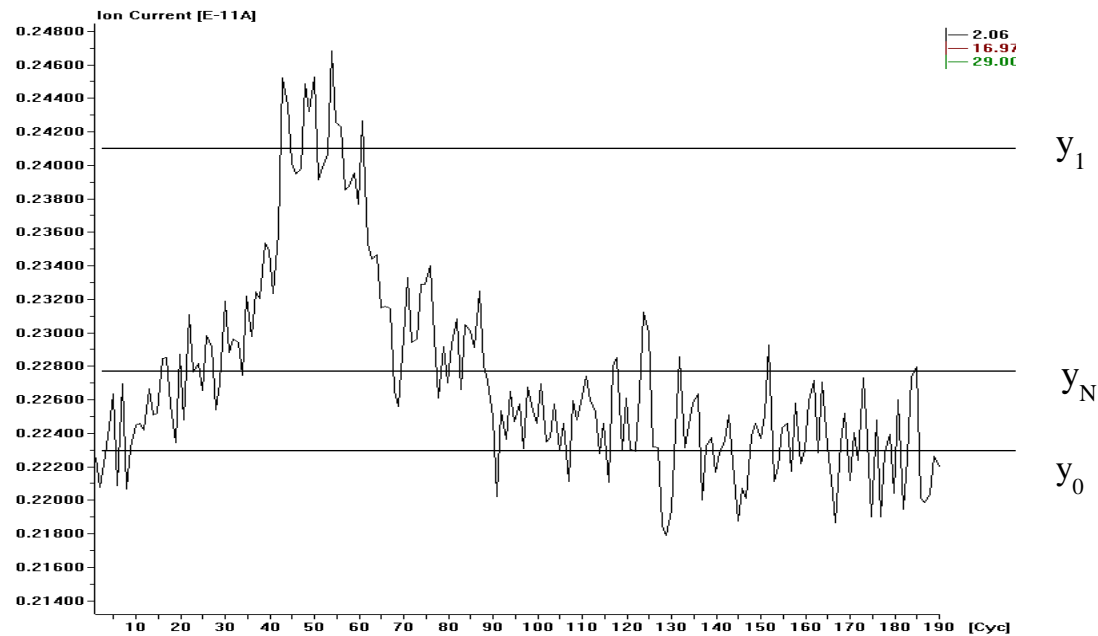


Abbildung 4-37: Signal zu Rauschverhältnis beim Kalibrationsvolumen vom 0,248ml mit einem Kalibrationsgas mit einem H₂-Gehalt von 0,2%.

$$S_N = \frac{y_1 - y_0}{y_N - y_0}$$

Gleichung (4-3)

y_1 = Signalmittelwert

y_0 = Mittlerer Rauschwert

y_N = Mittelwert der oberen Rauschkante

Bei der Bestimmung der Nachweisgrenze durch diese Methode ist zu beachten, dass nur Formiergas verwendet wird und Matrixbestandteile der Stahlproben nicht berücksichtigt werden.

Um die Nachweisgrenze unter realistischen Bedingungen abschätzen zu können, wurde die Wasserstoffdesorptionsrate bestimmt, die in einem bestimmten Zeitraum am Detektor des MS ankommen. Dies wurde mit einer Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen durchgeführt, welche die beste Reproduzierbarkeit aufwies (5.3). Für die Abschätzung wurde zunächst die Rate des Wasserstoffes der Analyseproben bestimmt. Hierfür wird die Gesamtmenge an Wasserstoff berechnet.

$$m_{\text{GesH}_2} = m_{\text{Probe}} * ppm_{\text{H}_2}$$

Gleichung (4-4)

m_{GesH_2} = Gesamter Wasserstoffgehalt [μg]

m_{Probe} = Gewicht der Analyseprobe [g]

$\mu\text{g/g H}_2$ = Wasserstoffgehalt der Probe [$\mu\text{g/g}$]

Mittels der Analysezeit kann nun die Rate bestimmt werden.

$$H_2\text{Rate} = \frac{m_{\text{GesH}_2}}{\text{Integrationszeit}} * 3600$$

Gleichung (4-5)

$H_2\text{Rate}$ = Wasserstoffrate [$\mu\text{g/h}$]

Integrationszeit = [s]

Für die Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen ergibt sich für unterschiedliche Wasserstoffgehalte folgendes Ergebnis:

Tabelle 4-6: Mittelwerte der bestimmten Wasserstoffrate der Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen

Wasserstoffgehalte:	Wasserstoffrate [$\mu\text{g/h}$]				
	0,11 $\mu\text{g/g}$	0,23 $\mu\text{g/g}$	0,84 $\mu\text{g/g}$	1,48 $\mu\text{g/g}$	3,34 $\mu\text{g/g}$
Mittelwert [$\mu\text{g/h}$]	2,34	8,62	17,98	26,47	60,05
Standardabweichung [$\mu\text{g/h}$]	$\pm 0,34$	$\pm 0,84$	$\pm 0,59$	$\pm 1,32$	$\pm 11,85$

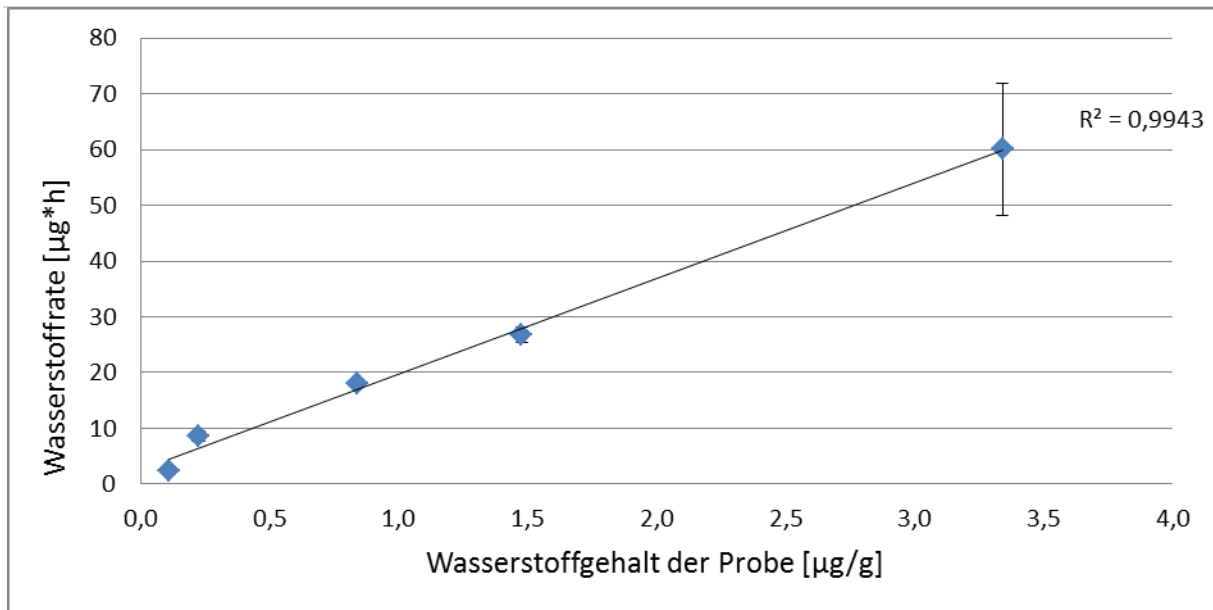


Abbildung 4-38: Abhängigkeit der Wasserstoffrate von diffusiblen Wasserstoffgehalt der Probe

Abbildung 4-38 zeigt die Wasserstoffdesorptionsrate in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes der Probe. Die relativ hohe Standardabweichung der Wasserstoffrate bei 3,34 µg/g liegt vermutlich daran, dass das Material bei dieser Menge an Wasserstoff aufgrund der unterschiedlichen Gefügestruktur nicht reproduzierbar beladen werden kann.

Für die Auswertung der Kalibration wurde die Wasserstoffrate nach (5-4) für die ersten 5 Volumina bestimmt.

Es ergaben sich die in Tabelle 4-7 gezeigten Ergebnisse.

Tabelle 4-7: Mittelwerte der Wasserstoffrate für die Gaskalibration

	Wasserstoffrate[µg/h]				
	Vol.1 (0,027 ml)	Vol.2 (0,083 ml)	Vol.3 (0,162 ml)	Vol.4 (0,248 ml)	Vol.5 (0,336 ml)
Mittelwert [µg/h]	3,03	9,36	18,21	27,93	37,8
Standardabweichung [µg/h]	± 0,02	± 0,08	± 0,15	± 0,22	± 0,30

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Dreiphasenstahlprobe mit Nanoausscheidungen, die 0,11 µg/g Wasserstoff enthält, eine Wasserstoffabgaberate von 2,34 µg/h aufweist, gemessen bei einer Aufheizrate von 1200 K/h. Aus der Kalibration mit dem kleinsten Kalibriervolumen ergibt sich eine Wasserstoffrate von 3,03 µg/h. Der Vergleich zeigt, dass bei der Kalibration die Nachweisgrenze, die mit dem kleinsten Kalibrationswert abgesichert ist, bei 0,13 µg/g liegt. Für den Fall einer Kalibration mittels Feststoffprobe sollten die Kalibrationsproben im idealen Fall die gleiche Zusammensetzung haben wie die Analyseproben. Ebenfalls sollten die Beladungsbedingungen gleich sein. Dies ist für ein Routineanalyseverfahren aus Zeitgründen aber nicht realisierbar. Zudem können Fehler bei der Beladung der Proben auftreten, die die Kalibration beeinflussen. Daher ist die Kalibration über das Gas zurzeit die einzige Möglichkeit.

5 Probenvorbereitung

Probenmaterial, welches aus der laufenden Produktion stammt, enthält lediglich einen geringen Anteil an diffusiblem Wasserstoff. Der Grund hierfür sind längere Lagerzeiten bei Raumtemperatur. Während dieser Lagerzeiten kann der Wasserstoff aus dem Material diffundieren. Um systematische Untersuchungen bezüglich des diffusiblen Wasserstoffes durchführen zu können, muss das Material mit Wasserstoff beladen werden. Vor jeder Beladung werden die Proben mit wasserfreiem Aceton entfettet und, wenn nötig, mit Salzsäure mit Inhibitor entzinkt [69]. Die Beladungsversuche werden durchgeführt, um festzustellen, wie die Wasserstoffaufnahme von den Beladungsmethoden und den Materialien abhängt.

5.1 Die Probenlagerung

Die Proben wurden nach jeder Beladung in einem Behälter Arperge 110 mit Rollen und 4x9 Kälteboxen, Airliquid mit flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Dadurch wird eine Diffusion des Wasserstoffs nach der Beladung der Probe vermieden. Die Proben konnten so mehrere Monate gelagert werden. Für Proben, die über mehrere Tage transportiert werden müssen, wird ein Kryobehälter Voyageur 12 mit zwei Einsätzen, Airliquid verwendet [69].

Für die Messungen werden die Proben aus dem Kryobehälter herausgenommen und für den Transport zum TD-MS in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gegeben. Die zu analysierende Probe wird aus dem flüssigen Stickstoff genommen und für 10 bis 15 Sekunden im Ultraschallbecken mit wasserfreiem Aceton gereinigt und aufgetaut. Diese Vorbehandlung sorgt dafür, dass sich keine kondensierte Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche befindet. Anschließend wird die Probe für ca. 10 Sekunden mit einem Kaltluftföhn getrocknet. Es sollten sich keine sichtbaren Acetonreste auf der Probe befinden.

5.2 Absorption von H₂ an Metalloberflächen

Für die Untersuchung des diffusiblen Wasserstoffes werden Proben mittels einer Hebelschere in die entsprechende Probengröße von 50 x 20 mm geschnitten. Um Untersuchungen hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme durchzuführen, wurde das Material künstlich mit Wasserstoff beladen. Hierzu gibt es verschiedene Verfahren, die im Weiteren erläutert werden.

5.2.1 Beladung mit Ammoniumthiocyanat

Bei dieser Methode werden die zu beladenen Proben in einer wässrigen 1- bis 20%igen Ammoniumthiocyanatlösung beladen. Die Temperatur und die Beladungszeit können hierbei variieren. Ihr Vorteil liegt in der gleichmäßigen Beladung der Proben, zudem ist es möglich, mehrere Proben gleichzeitig zu beladen. [5]

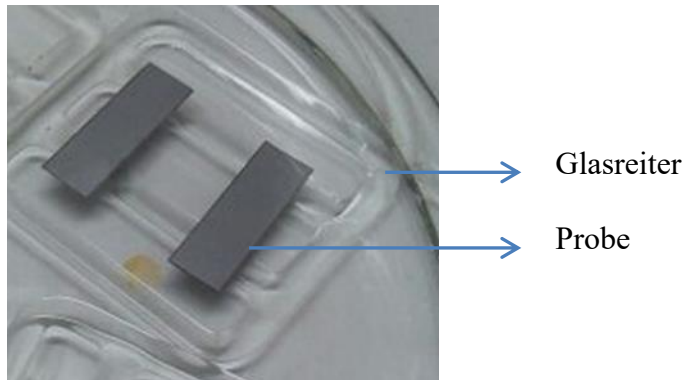


Abbildung 5-1: Zwei Proben 40mm x 10mm auf Glasreiter bei der Beladung mittels NH_4SCN

Tabelle 5-1: Beladungsbedingungen.

Beladung	Temperatur [°C]	Zeit [min]
1 % NH_4SCN	50°C	3600
20 % NH_4SCN	Raumtemperatur	180
20 % $\text{NH}_4\text{SCN}+0,5\text{mA}/\text{cm}^2$	Raumtemperatur	5, 10, 30 und 60

5.2.2 Beladung mit Salzsäure

Bei der Salzsäure-Beladung kann die Probe einmal in einer 0,1N-HCl-Lösung bei Raumtemperatur für 24 Stunden oder in einer 20%igen HCl-Lösung bei 80°C für fünf Minuten beladen werden. Letztere Beladung ist eine aggressive Beladungsmethode, da hierbei die Oberfläche angegriffen wird. Der Nachteil dieser kurzen Beladungszeit besteht darin, dass die Proben nur oberflächennah beladen werden, da der Wasserstoff kaum Zeit hat, in das Innere der Proben zu diffundieren. Deshalb wird diese Methode nicht weiter verwendet.

5.2.3 Elektrolytische Beladung

Bei dieser Beladungsmethode wird die Probe in einer Elektrolytlösung mittels eines angelegten Potentials beladen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass durch das genaue Einstellen des Potentials der erzeugte Wasserstoff gut regulierbar ist. Deprez zeigt, dass mit dieser Methode auch Metalle beladen werden können, die sonst schwer zu beladen sind [55]. Der Nachteil bei dieser Methode besteht darin, dass sie sehr zeitintensiv ist. Jede Probe muss einzeln beladen werden.

Die Beladungen wurden in einer Elektrolytlösung bestehend aus einer 1 N H_2SO_4 mit 20 mg/l $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ und einem Potential von 10 mA/cm² durchgeführt.

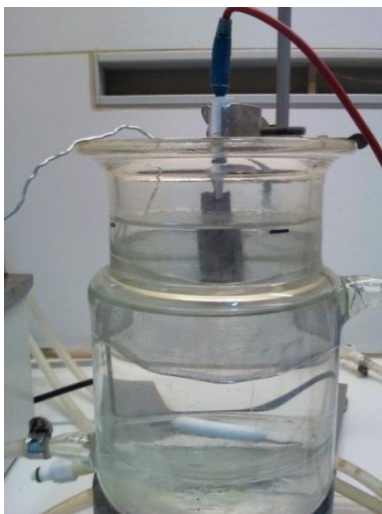


Abbildung 5-2: Aufbau der elektrolytischen Beladung

5.3 Versuche zur Beladung von Probenmaterial

Zu Beginn wurde eine Übersicht erstellt, die zeigen soll, dass die Menge an aufgenommenem Wasserstoff vom Material und von der Beladungstechnik abhängig ist. Begonnen wurde mit drei Materialien: ein Dualphasen-Stahl mit einer Härte von 500 MPa (Material 2), ein Dualphasen-Stahl mit einer Härte von 1000 MPa (Material 3) und ein Mehrphasenstahl (Material 1). Es wurden drei Beladungsvarianten durchgeführt, zum Ersten die elektrolytische Beladung (siehe 6.2.3), zum Zweiten die Beladung mit einer 0,1N-Salzsäure (siehe 6.2.2) und zum Dritten die Beladung mit einer 20%igen Salzsäure (siehe 6.2.2). Aufgrund von Materialmangel konnten für das Material 2 und Material 3 nicht alle Beladungsvarianten durchgeführt werden.

Tabelle 5-2: Auflistung von verschiedenen Beladungsmethoden.

Material	Beladungsvarianten						
	24 Std. in 0,1N HCl	5 min in 20% NH ₄ SCN	30 min in 20% NH ₄ SCN	5 min in 20% HCl	30 min in 20% HCl	5 min in 1N H ₂ SO ₄ elektrolytisch	30 min in 1N H ₂ SO ₄ elektrolytisch
Material 1	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Material 2	ja	nein	nein	ja	ja	ja	ja
Material 3	ja	nein	nein	ja	ja	ja	ja

Die Beladungsversuche zeigen, dass die verwendeten Materialien bei gleicher Beladungsmethode nicht die gleichen Mengen an diffusiblem Wasserstoff aufnehmen können. Da das Material 1 für weitere Versuche Verwendung fand, wurde eine geeignete Beladungsmethode für dieses Material gesucht. Um zu zeigen, welchen Einfluss das Material selbst auf die Beladung haben kann, wurden noch zwei weitere Stahlsorten nach unterschiedlichen Methoden beladen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-3 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Beladung mit NH₄SCN maximal ca. 0,21 ppm Wasserstoff in das Material einbringen kann. Das Gleiche gilt auch für schwache Säuren wie die 0,1N-Salzsäure. Konzentrierte Säuren können den Wasserstoffgehalt in einer Stahlprobe erhöhen. Die Menge an aufgenommenem Wasserstoff ist hierbei materialabhängig. Material 1 nimmt im Vergleich zum Material 2 oder Material 3 nur geringe Mengen Wasserstoff auf. Verantwortlich hierfür können Unterschiede in der Gefügestruktur wie die Anzahl an Korngrenzen oder die Versetzungsdichte sein. Auch die Anzahl und Art von Ausscheidungen im Material nehmen Einfluss auf den Wasserstoffgehalt [45, 55]. Aber auch die Beladungsmethode hat Einfluss auf die Menge an Wasserstoff, die in die Probe gelangt. So nimmt das Material 1 weitaus mehr Wasserstoff auf, wenn es mittels Elektrolyse beladen wird.

Nach den Versuchen zeigte sich, dass die 30-minütige Beladung mit NH₄SCN für das Material 1 am besten geeignet war. Mit dieser Methode konnte, wie gewünscht, nur eine geringe Menge an Wasserstoff (ca. 0,20 µg/g) in das Material gebracht werden. Dies wurde so gewählt, da in realen wasserstoffinduzierten Schadensfällen der Wasserstoffgehalt in diesem Bereich liegt. Bei der Beladung mit verdünnter Salzsäure ist die Beladungszeit mit 24 Stunden zu lang. Die Beladung mit 20%-iger Salzsäure zeigt zum Teil große Standardabweichungen. Die elektrolytische

Beladung in 1 N H₂SO₄ führt zu einem Wasserstoffgehalt von mehr als 3 ppm im Material, welcher für die Untersuchungen zu groß ist.

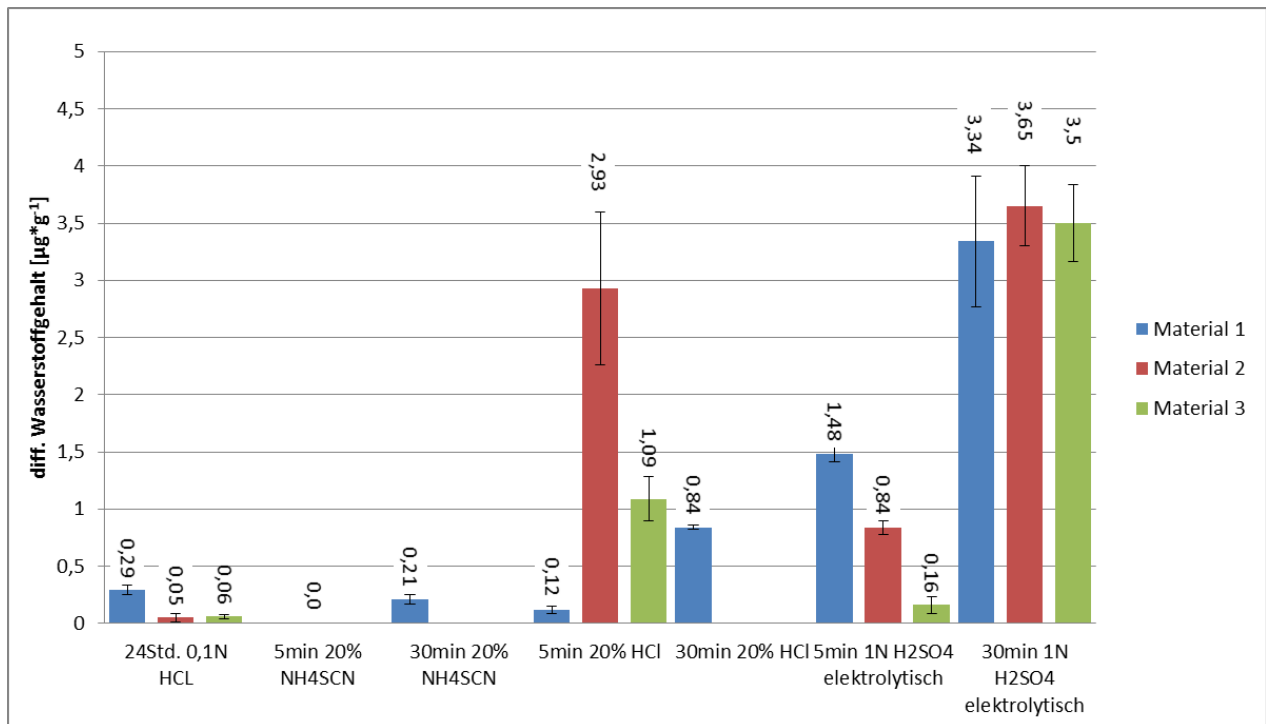


Abbildung 5-3: Vergleich von Wasserstoffgehalten in verschiedenen Materialien bei unterschiedlichen Beladungsmethoden

Weiterhin gilt, dass für die Aufnahme von Wasserstoff viele Faktoren wie Materialeigenschaften (ist das Material verformt oder rekristallisiert), Porosität, Beladungsmethode oder Oberflächenbeschaffenheit verantwortlich sind [7].

Nachdem die Optimierungen der TD-MS Methode bezüglich, des Trägergaseinflusses auf die Analyse und der Beladungsmethoden durchgeführt waren, wurde der Einfluss der Gitterstrukturen auf die Bindung von diffusiblen Wasserstoff untersucht.

6 Einfluss der Gefügestrukturen auf die Wasserstoff-desorptions-rate / energie

Nach Riecke hat die Gefügestruktur des Werkstoffes Einfluss auf die Desorptionsrate und die Desorptionsenergie des diffusiblen und „getrappten“ Wasserstoffs [9].

Der diffusible Wasserstoff kann sich an Ausscheidungen wie Carbid oder Nitrid anlagern und so als „tief getrappter“ Wasserstoff im Metall keinen Einfluss auf die wasserstoffinduzierte Rissbildung nehmen. Um zu überprüfen, ob Carbidausscheidungen in verschiedenen Gefügestrukturen getrappten Wasserstoff anlagern, wurden Proben mit entsprechenden Gefügen erzeugt. Hierzu werden Abkühltabellen aus dem „Atlas zur Wärmebehandlung von Stählen“ verwendet [81].

6.1 Bestimmung der Desorptionsrate von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Bindungszustandes in Proben mit ausgewählten Gefügen

Um Untersuchungen des tief getrappten Wasserstoffs durchführen zu können, wurden für die Versuchsreihen Proben mit unterschiedlichen Gefügestrukturen mit einer Versuchsglühanlage (siehe Abbildung 6-1) erzeugt. Mittels dieser Anlage ist es möglich durch verschiedene Aufheizzeiten und Abkühlzeiten verschiedene Gefügestrukturen zu erzeugen. Es wurden folgende Gefüge erzeugt:

- martensitisches Gefüge
- ferritisches Gefüge mit 25-30 % Martensit und grober Ausscheidung
- ferritisches Gefüge mit 25-30 % Martensit und feiner Ausscheidung
- martensitisches Gefüge mit 5-10 % Ferrit

Neben diesen vier Materialien wurde zudem das jeweils angelassene Gefüge durch Laborglühungen erzeugt. Unter Anlassen versteht man das kurzzeitige Erhitzen der Probe. Außerdem gibt es feinen Ausscheidungen die Möglichkeit, sich zu agglomerieren, und ermöglicht es dem Kohlenstoff, neue Ausscheidungen zu bilden [82]. Bei diesen hergestellten Gefügearten wird tief getrappter Wasserstoff erwartet.

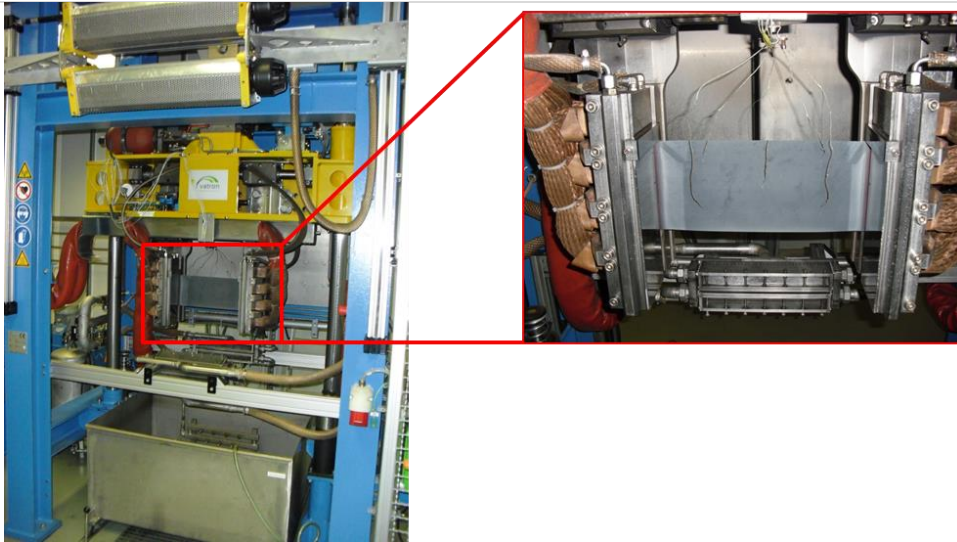


Abbildung 6-1: Versuchsglühanlage in Dortmund für die Herstellung von Stahlproben, bei der, durch Aufheiz- und Abkühlzyklen, ein bestimmtes Gefüge eingestellt werden kann (ThyssenKruppStee Dortmund)

Als Beispiel wird das rein martensitische Gefüge gezeigt. Für die Erzeugung dieses Gefüges wurde das in Abbildung 6-2 dargestellte Temperaturprogramm verwendet.

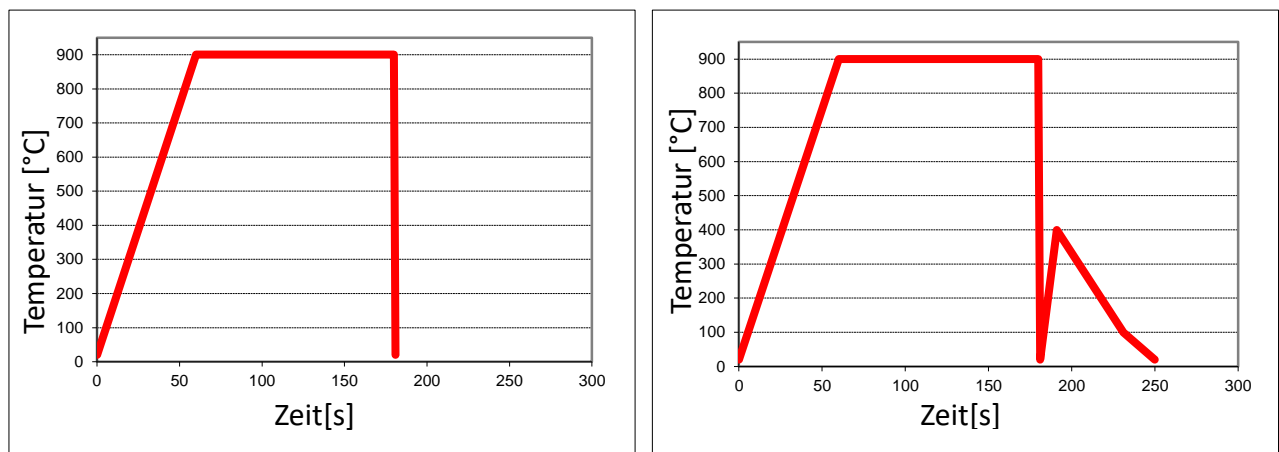


Abbildung 6-2: Temperaturverlauf für die Erzeugung eines a) martensitischen Gefüges; b) angelassenen martensitischen Gefüges

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, können anhand des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms, je nach Temperatur- und Abkühl-Verlauf, unterschiedliche Gefügestrukturen erzeugt werden. Die Probe wird zwischen zwei Elektroden gespannt und mittels eines definierten Stromflusses erhitzt. Durch den Strom ist es möglich, die gewählten Aufheizraten genau einzuhalten. Anschließend wird die Probe mittels Pressluft schlagartig abgekühlt. Beim Anlassen wird die Probe nun erneut aufgeheizt und langsamer abgekühlt.

In Abbildung 6-3 sind die REM-Aufnahmen der martensitischen Proben zu sehen. Man kann den Unterschied zwischen der nicht angelassenen und der angelassenen Probe erkennen.

In der nicht angelassenen Probe befinden sich viele sehr fein verteilte Ausscheidungen (siehe Abbildung 6-3 a rote Markierung), die beim Anlassen agglomerieren und so größere Ausscheidungen bilden (siehe Abbildung 6-3 b rote Markierung).

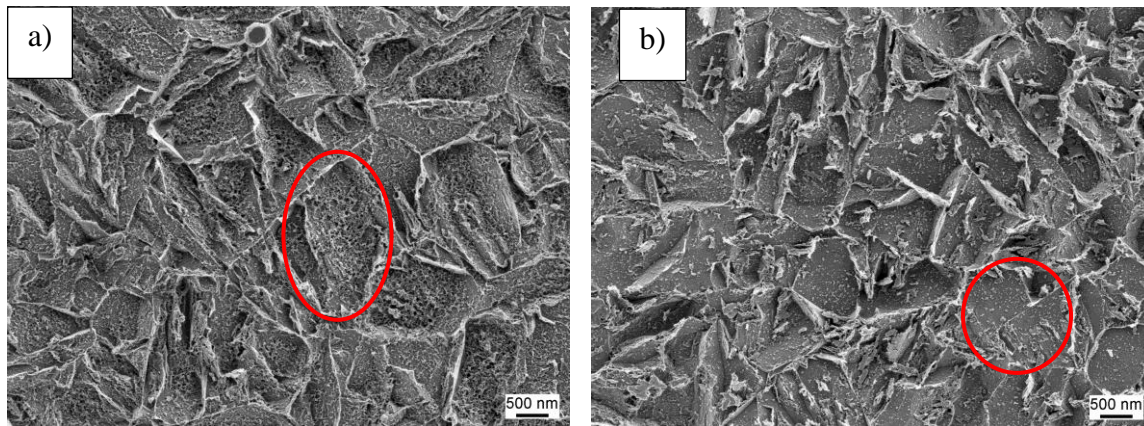


Abbildung 6-3: REM Aufnahmen von a) martensitischem Gefüge mit feinen Ausscheidungen; b) angelassenem martensitischem Gefüge

Die allgemeine Aussage von Riecke, dass sich der diffusible Wasserstoff an den Karbidausscheidungen anlagert und so nicht mehr als diffusibler Wasserstoff vorliegt, konnte nicht bestätigt werden [9]. Die Auftragung der Desorptionsrate gegen die Zeit, zeigt in allen erzeugten Gefügestrukturen nur die Wasserstoffdesorptionsrate für den diffusible Wasserstoff auf. Exemplarisch ist in Abbildung 6-4 die Auftragung der Desorptionsrate gegen die Zeit, einer selbst erzeugten Probe mit martensitischem Gefüge im ursprünglichen und im angelassenen Zustand zu sehen. Bei den übrigen erzeugten Gefügen waren die Ergebnisse ähnlich.

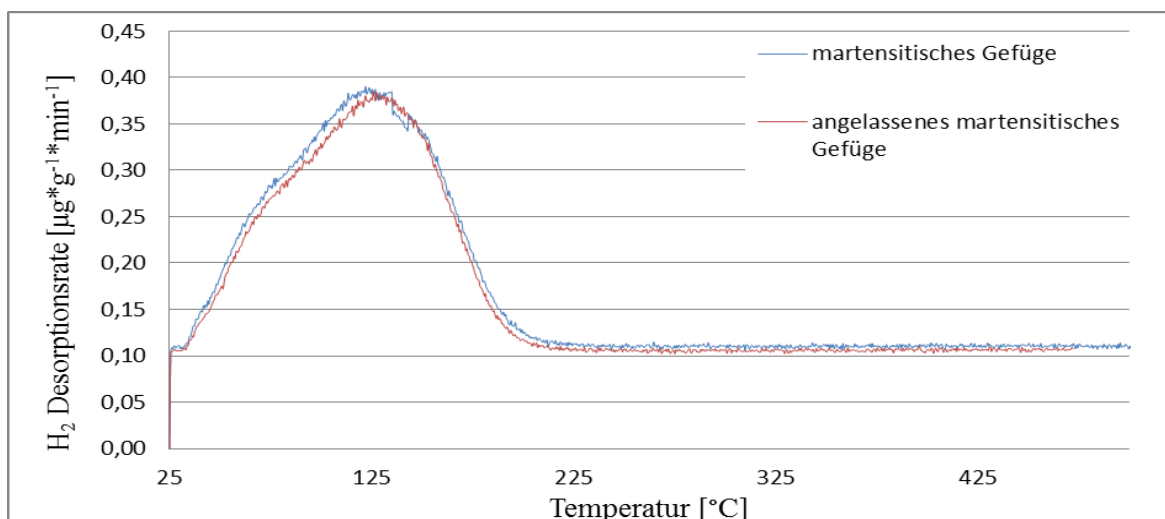


Abbildung 6-4: Temperaturabhängigkeit der Desorptionsrate einer in NH_4SCN beladenen rein martensitischen und einer angelassenen martensitischen Proben

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass nach der Beladung in keinem der erzeugten Gefügestrukturen getrappter Wasserstoff detektiert werden konnte. Weiter ließ sich zeigen, dass nicht nur Karbidausscheidungen für das Vorhandensein von diffusiblem Wasserstoff im Metallgefüge verantwortlich sind.

6.2 Bestimmung der Desorptionsrate von Wasserstoff unter Berücksichtigung des Gefügezustandes in Betriebsproben

Messungen von Betriebsproben haben ergeben, dass sich je nach Gefügestruktur nur diffusibler oder diffusibler und getrappter Wasserstoff im Material befindet. Bei einem Mehrphasenstahl mit der Festigkeit 1200 MPa ist nur diffusibler Wasserstoff erkennbar, wohingegen Dualphasenstahl und Dreiphasenstähle mit Nanoausscheidungen diffusiblen und getrappten Wasserstoff enthalten.

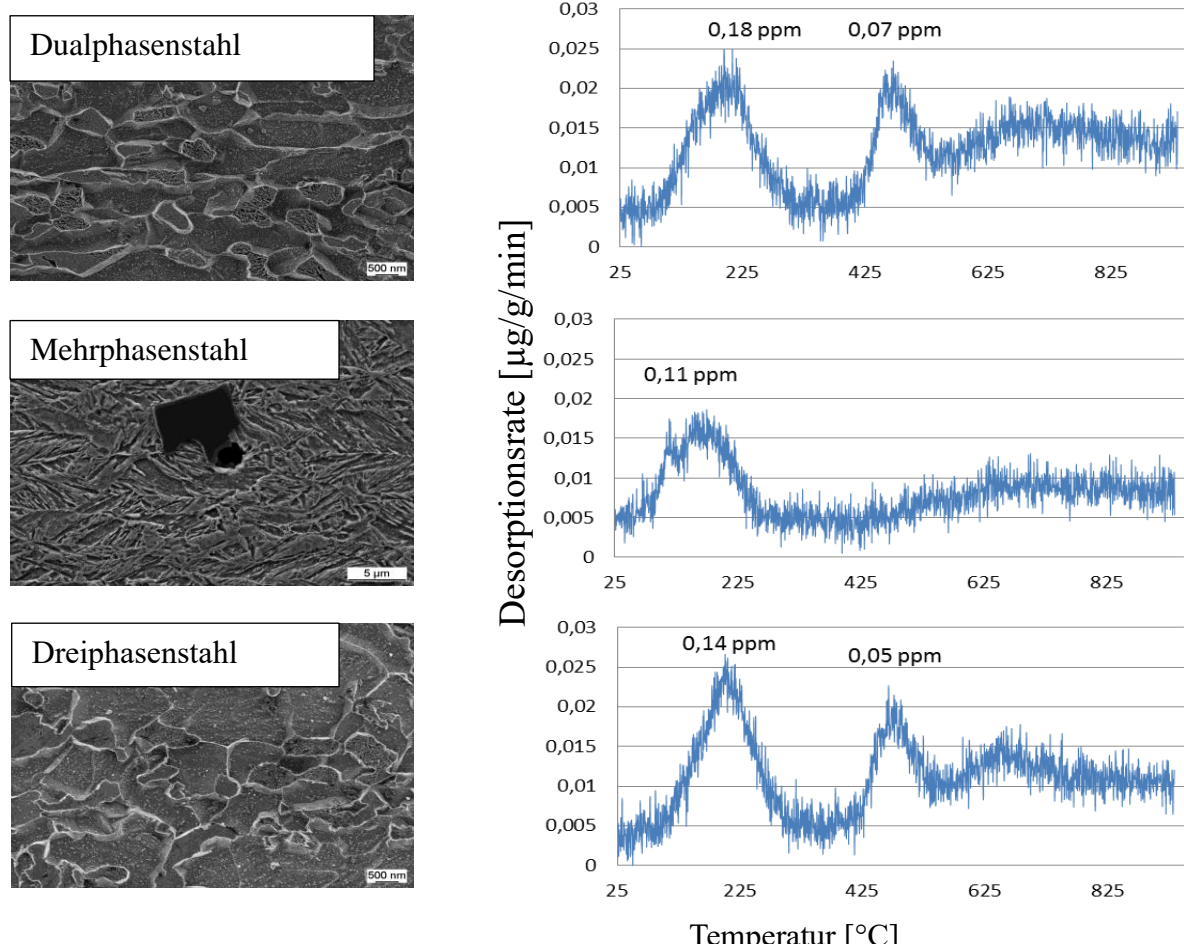


Abbildung 6-5: REM-Aufnahme der Dualphasenstahl-, Mehrphasenstahl- und Dreiphasenstahl- Proben aus dem Fertigungsprozess mit zugehöriger Auftragung der Desorptionsrate gegen die Temperatur.

In Abbildung 6-5 ist zu sehen, dass der Dualphasenstahl ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate bei ca. 450°C aufweist, welches auf getrappten Wasserstoff hindeutet. Beim Mehrphasenstahl sind Ti-Ausscheidungen erkennbar, die nach Riecke zu getrapptem Wasserstoff führen sollten [9]. Die Wasserstoffmessung weist jedoch keinen Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate auf, das dem getrappten Wasserstoff entspricht. Der Dreiphasenstahl mit Nanoausscheidungen zeigt einen Anstieg der Desorptionsrate des Wasserstoffes auf, das dem getrappten Wasserstoff zugeordnet werden kann. Vermutliche Ursachen können die vielen feinen Ausscheidungen und die damit verbundenen hohen Grenzflächen im Material sein.

Tabelle 6-1: Übersicht von Wasserstoffgehalten in Proben mit unterschiedlichen Gefügestrukturen.

Gefüge	diffusibler Wasserstoffgehalt [mg/kg]	getrappter Wasserstoffgehalt [mg/kg]
Dualphasenstahl	0,18	0,07
Mehrphasenstahl	0,11	-
Dreiphasenstahl	0,14	0,05

Bei dieser Versuchsreihe hat sich gezeigt, dass das Vorhandensein feiner Ausscheidungen dazu führt, dass getrappter Wasserstoff im Material enthalten ist. Bei Materialien mit groben Ausscheidungen wie beim Mehrphasenstahl mit der Festigkeit 1200 MPa ist dies nicht der Fall. Es liegt nahe, dass die Größe der Ausscheidungen Einfluss darauf nimmt, ob Wasserstoff diffusibel oder getrappt vorliegt. Bei dem Versuch, dieses Material im Labor künstlich mit Wasserstoff zu beladen, konnte der getrappte Wasserstoff nicht reproduzierbar nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde dieses Material für weitere Versuchsreihen nicht verwendet.

6.3 Einfluss der Verformung auf den Bindungszustand des Wasserstoffs

Nach Simulationen von Takai führt eine Kaltverformung eines Metalls mit perlitischem Gefüge zu einer Auftragung der Desorptionsrate gegen die Zeit, mit zwei Anstiegen der Wasserstoffdesorptionsrate [83]. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, warum nach der Verformung ein zweiter Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate zu sehen ist. Um festzustellen, welche Art der Verformung benötigt wird, werden zwei Verformungsvarianten untersucht, zum einen eine Zugverformung (nach DIN 50125) und zum anderen eine Tiefziehverformung (nach DIN 8584).

6.3.1 Versuche mit Proben mit perlitischem Gefüge

Für die ersten Versuche wurde ein Material mit perlitischem Gefüge und einem Durchmesser von 2 cm verwendet. Für die Messungen wurde das Probenmaterial, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, beladen. Bei der Analyse der Probe, die sich im Ausgangszustand befand, konnte nur ein Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate detektiert werden. Die Probe, die mit einem Presslufthammer und einer 40-Tonnen-Presse verformt wurde, zeigt eindeutig zwei Anstiege der Wasserstoffdesorptionsrate auf.

Abbildung 6-6 zeigt die REM-Aufnahmen des Materials im Ausgangszustand und im verformten Zustand. Man erkennt, dass die Perlitlamellen im Ausgangszustand meistens lang und gerade sind (Abbildung 6-6 a) Die Verformung führt zu einer Stauchung und einem Bruch der Lamellen. (Abbildung 6-6 b)

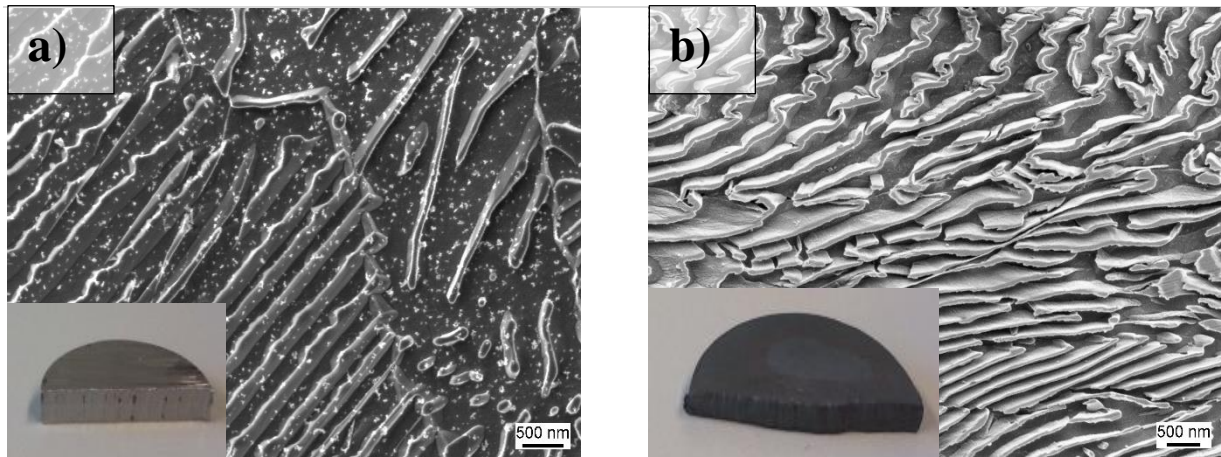


Abbildung 6-6: REM Aufnahmen eines Vordrahtes mit perlitischem Gefüge a) im Ausgangszustand ; b) im verformten Zustand.

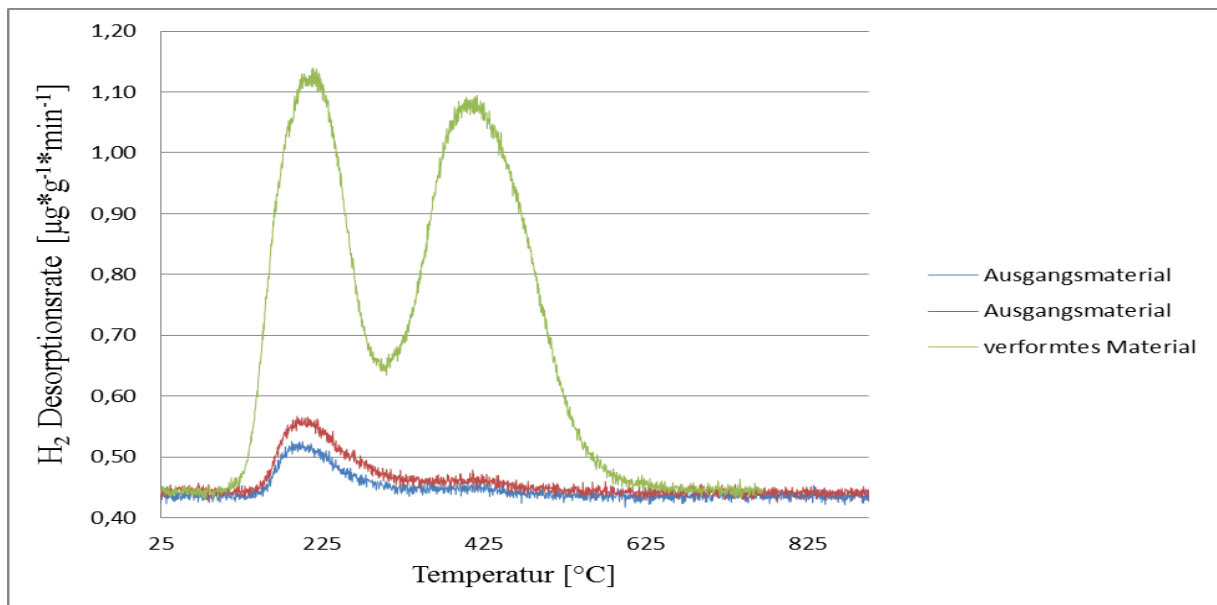


Abbildung 6-7: Auftragung der Desorptionsrate in Abhängigkeit der Temperatur, von NH_4SCN beladenen Proben mit perlitischem Gefüge, aus den Vorversuchen.

In Abbildung 6-7 sind die Ergebnisse der Wasserstoffanalyse zu sehen. Sie zeigen, dass das verformte perlitisches Gefüge im Vergleich zum Ausgangsmaterial nach der Beladung einen zweiten Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate bei einer Temperatur von 425°C aufweist. Der erste Anstieg, welches dem diffusiblen Wasserstoff zugeordnet wird, tritt bei beiden Varianten bei ca. 200°C auf. Die Unterschiede im Wasserstoffgehalt könnten dadurch zustande kommen, dass bei der Verformung die Versetzungsdichte (Fehlstellen im Gitter) erhöht wird. Der Wasserstoff hat so viel mehr Möglichkeiten, sich an den Versetzungen anzulagern. Bei gleicher Beladung kann mehr Wasserstoff in das verformte Material gelangen als in das nicht verformte. Bei einer Temperatur von ca. 400°C ist der zweite Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate des getrappten Wasserstoffes deutlich im verformten Material zu erkennen. Verantwortlich hierfür

ist wahrscheinlich die Grenzflächen-Erhöhung im Material [84]. Sie kommt durch die gebrochenen und gestauchten Perlitlamellen zustande. Im Ausgangszustand ist der Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate im Ansatz erkennbar und zu gering, um ihn auszuwerten. Für weitere Versuche zur Verformung werden nicht der Presslufthammer und die 40-t-Presse verwendet, weil die Verformungen nicht reproduzierbar sind.

Durch Verformungsversuche eines reinen Eisenbleches wurde die Annahme bestätigt, dass bei der Verformung die Versetzungsdichte erhöht wird und das Material mehr Wasserstoff aufnehmen kann. Um auszuschließen, dass Ausscheidungen die Ergebnisse verfälschen können, wurde ein reines Eisenblech ausgewählt. Dieses Material wird unter anderem zur Herstellung von Dosen verwendet und muss deshalb sehr dünn gewalzt werden. Sollten zu viele Ausscheidungen vorhanden sein, könnte das Blech beim Walzen beschädigt werden. Bei den Verformungsversuchen wies dieser Stahl eine Erhöhung des diffusiblen Wasserstoffgehaltes um mehr als das Zehnfache auf. Das Ausgangsmaterial enthielt 0,12 µg/g diffusiblen Wasserstoff und die verformten Proben 1,5 µg/g diffusiblen Wasserstoff. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang.

6.3.2 Bestimmung der Desorptionsenergie von Wasserstoff im Stahl

Für die Bestimmung der Desorptionsenergie des Wasserstoffs im Gefüge wird eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Die Desorptionsgeschwindigkeit kann nach der Polanyi-Wigner-Gleichung wie folgt beschrieben werden [70]:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)e^{\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right)}$$

Gleichung (6-1)

Wobei

$$x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

N_0 : Menge an Wasserstoff in Traps bei $t = 0$,

N : Menge an Wasserstoff in Traps bei $t \neq 0$,

A : Konstante

E_a : Aktivierungsenergie Desorption [kJ/mol]

R : Gaskonstante [8,314 J/mol*K]

T : absolute Temperatur [K]

Die maximale Austrittsrate (dx / dt) bei konstanter Aufheizrate ist durch die folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{\varphi \cdot E_a}{R \cdot T^2} - A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T} \right)} \right) = 0$$

Gleichung (6-2)

Mit $T = T_0 + \varphi \cdot t$

T_0 : Anfangstemperatur [K]

φ : Aufheizrate [K/s]

oder:

$$\frac{\varphi \cdot E_a}{R \cdot T_p^2} = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R T_p} \right)}$$

Gleichung (6-3)

T_p ist die Temperatur bei der maximalen Austrittsrate (Temperatur beim Peak-Maximum). Nach Logarithmieren und Differenzieren der Gleichung erhält man die folgende Gleichung (6-4). Mit einer bekannten Aufheizrate und T_p kann $\ln(\varphi/T_p^2)$ gegen $1/T_p$ aufgetragen und über die Steigung die Desorptionsenergie bestimmt werden.

$$\frac{\partial \ln \left(\frac{\varphi}{T_p^2} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{E_a}{R}$$

Gleichung (6-4)

Diese ist das am häufigsten verwendete Verfahren zur Bestimmung der Desorptionsenergie, weil sie experimentell ermittelt werden kann. Hierfür werden unterschiedliche Aufheizraten verwendet, um die Desorptionsenergie durch die Verschiebung des Temperaturmaximums zu bestimmen [57, 69]. Die weiteren Verfahren beziehen sich auf theoretische Rechenmodelle.

6.3.3 Zugversuche mit Stahlproben mit perlitischem Gefüge

Mit Hilfe der Zugversuche soll gezeigt werden, welcher Grad der Verformung der Perlitlamellen vorliegen muss, damit Wasserstofftraps in der Probe entstehen. Der Vorteil des Zugversuches ist, dass die Verformung des Materials nur in einer Richtung vorliegt. Die Zugversuche wurden nach DIN 50125 durchgeführt. Das Material aus dem Vorversuch erfährt durch die ungleichmäßigen Schläge des Presslufthammers eine Verformung in verschiedene Richtungen, wohingegen bei den Zugversuchen nur eine axiale Verformung auftritt.

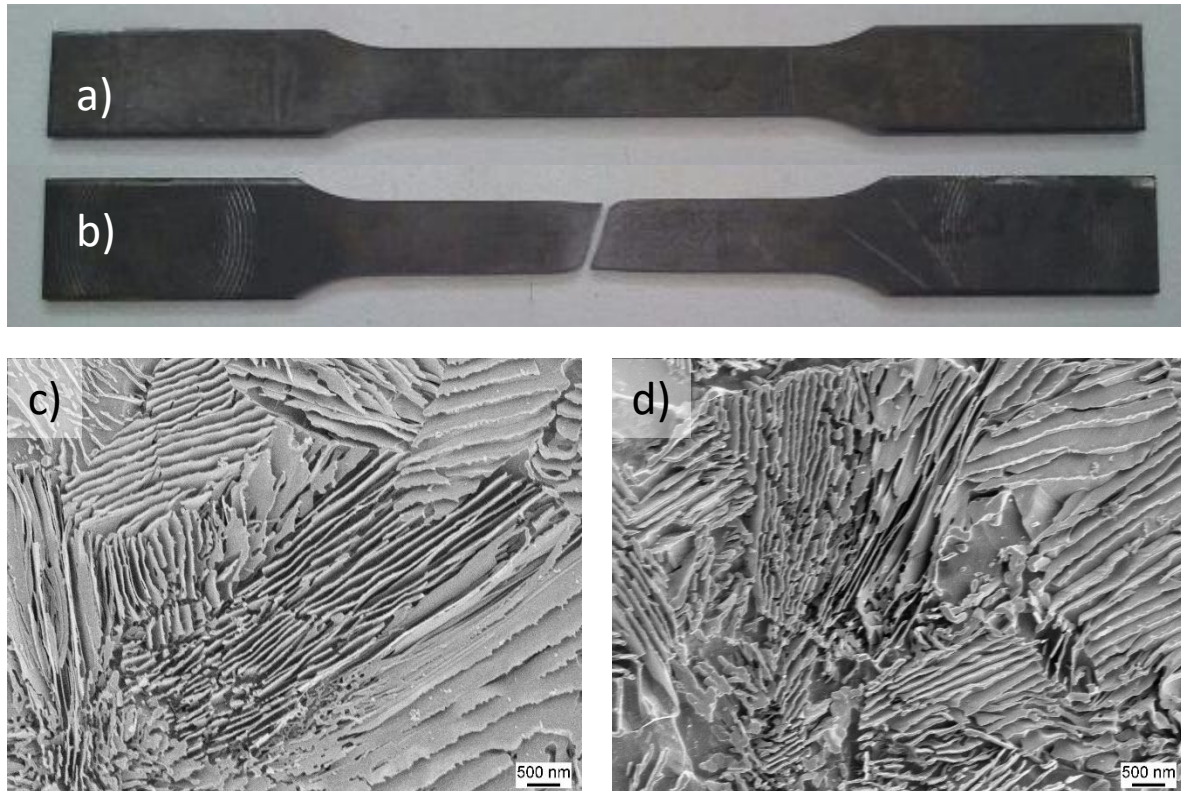


Abbildung 6-8: a) Zugprobe vor dem Zug ; b) Zugprobe nach dem Zug ; c) REM-Aufnahme vom Ausgangsmaterial ; d) REM-Aufnahme am Riss

In Abbildung 6-8 a und b ist eine Zugprobe vor und nach dem Zugversuch zu sehen. In Abbildung 6-8 c und d sind die dazugehörigen REM-Aufnahmen zu erkennen, die die Perlitlamellen zeigen. Für die Messungen wurde nur der mittlere Teil der Zugprobe verwendet, weil dieser nach DIN 50125 die gewünschte Verformung enthält. Nach der Beladung, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, wurden die Proben mit dem TD-MS analysiert. Das Ergebnis der Desorptionsrate des Ausgangsmaterials ist in Abbildung 6-9 zu sehen. Man erkennt einen Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate im Temperaturbereich von 90 bis 200°C. Ebenfalls ist eine Verschiebung des Maximums der Wasserstoffdesorptionsrate zu erkennen, die durch die unterschiedlichen Aufheizraten entsteht. Wie erwartet, ist im Ausgangsmaterial lediglich ein

Anstieg erkennbar. In diesem Temperaturbereich handelt es sich um die Desorptionsrate des diffusiblen Wasserstoffs.

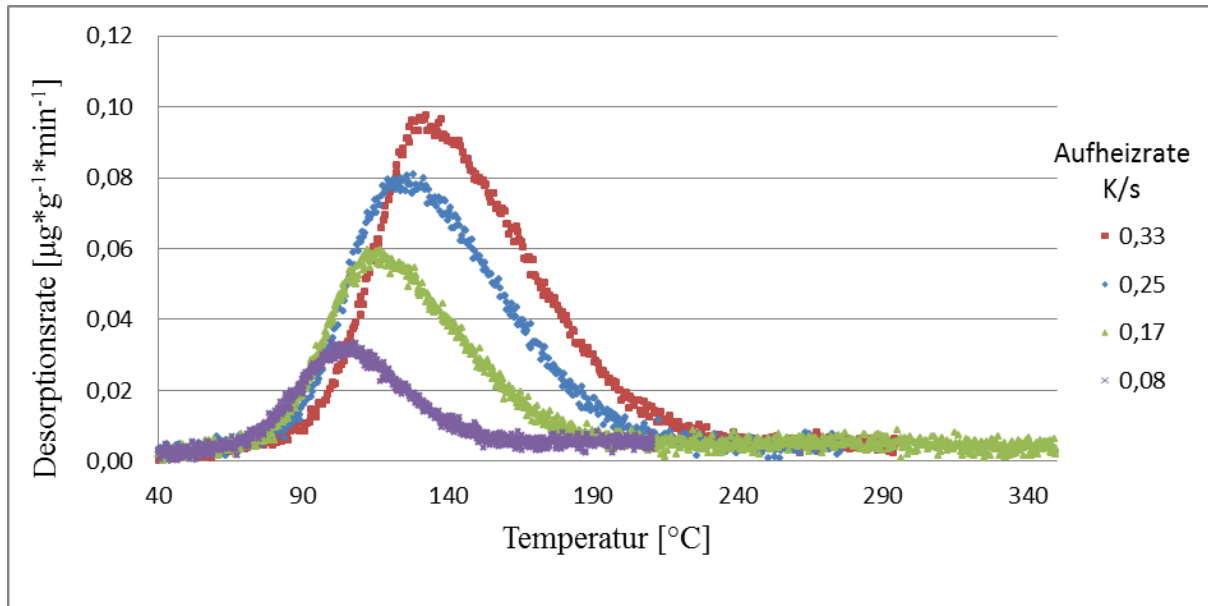


Abbildung 6-9: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur des mit NH_4SCN beladenen Ausgangsmaterials mit perlitischem Gefüge

Entgegen der Erwartung von zwei Anstiegen der Wasserstoffdesorptionsrate zeigt die Auftragung der Desorptionsrate gegen die Temperatur der Zugprobe in Abbildung 6-10 ebenfalls nur ein Anstieg. Eine Erklärung hierfür könnten die intakten Perlitlamellen in Abbildung 6-8d sein. Die REM-Aufnahme nahe dem Riss zeigte kaum Stauchungen oder Unterbrechungen der Lamellen. Das führt vermutlich dazu, dass die Versetzungsdichte zunimmt, die Grenzflächendichte hingegen gleich bleibt.

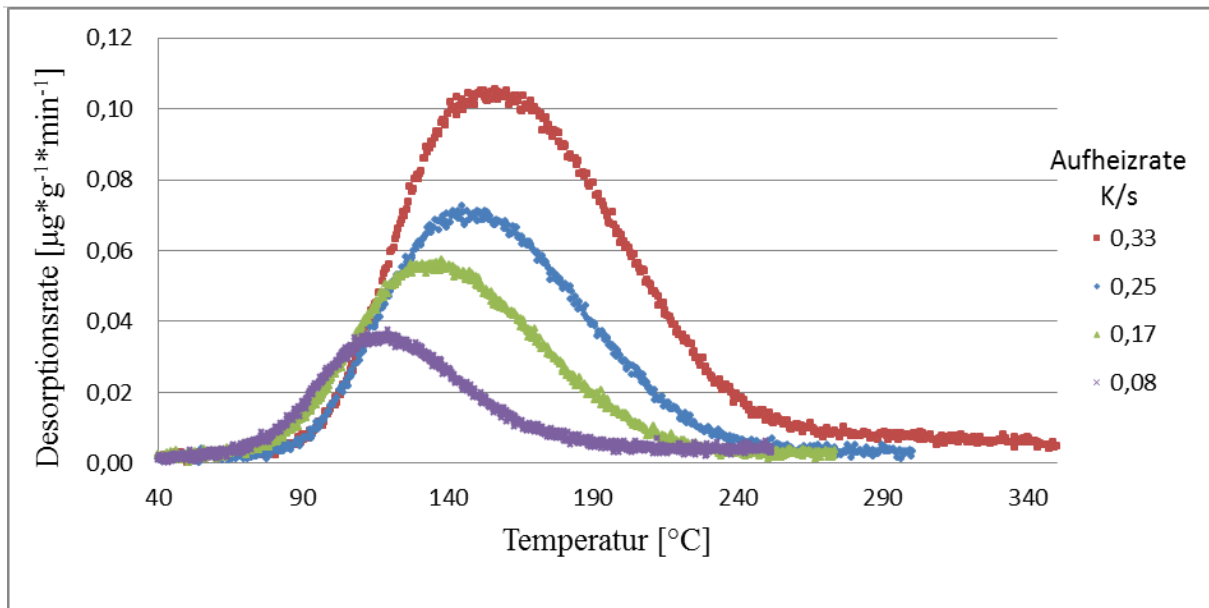


Abbildung 6-10: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer in NH_4SCN beladenen Probe mit perlitischem Gefüge, die durch einen Zugversuch verformt wurde

Das Ergebnis der Auftragung aus dem Arrhenius-Plot ist in Abbildung 6-11 zu sehen.

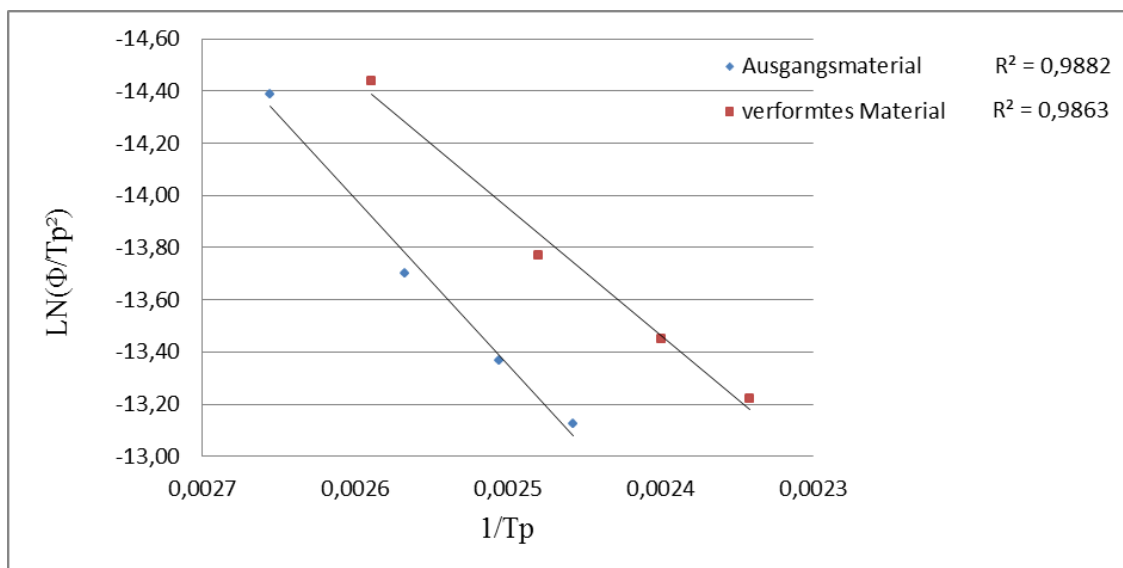


Abbildung 6-11: Darstellung des Arrhenius Plots für die Zugproben

Die Desorptionsenergien von 52,6 kJ/mol des Ausgangsmaterials und auch die 40,7 kJ/mol des verformten Materials lassen darauf schließen, dass es sich nicht um diffusiblen Wasserstoff handelt, sondern um getrappten Wasserstoff, der sich an den Versetzungen angelagert hat.

Im Tabelle 6-2 sind die Ergebnisse zu finden. Auffällig ist, dass sich die Desorptionsenergie im verformten Material verringert hat. Dies liegt an der Art der Versetzung, die die Verformung im Metallgitter erzeugt hat (siehe Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Desorptionsenergien aus den Zugversuchen für das Ausgangs-/Verformte -Material

	Ausgangsmaterial [kJ/mol]	verformtes Material [kJ/mol]
1	55,6	43,2
2	52,9	40,9
3	49,3	38,0
Mittelwert [kJ/mol]	52,6	40,7
Standardabweichung [kJ/mol]	3,2	2,6

6.3.4 Tiefziehversuche mit Stahlproben mit perlitischem Gefüge

Um die Annahme zu bestätigen, dass die Zug-Verformung nicht ausreicht, um in den Proben mit einem perlitischen Gefüge getrappten Wasserstoff nachzuweisen, wurde ein weiteres Verfahren gewählt. Bei dem neuen Verfahren sollte eine möglichst große Verformung auftreten. Hierfür wurde das Tiefziehverfahren nach DIN 8584 angewendet. Das Tiefziehen ist laut Definition aus der DIN 8584 „Das Zug-Druck-Umformen eines ebenen Blechzuschnitts in einen einseitig offenen Hohlkörper oder eines Hohlkörpers in einem Hohlkörper mit kleinerem Umfang“. Beim Tiefziehen wird unterschieden zwischen dem Tiefziehen mit Werkzeug und mit Werkmedium. Beim Tiefziehen mit Werkzeug wird ein Blech mittels eines Stempels in eine passgenaue Form gedrückt. Bei der zweiten Variante wird ein Medium unter hohem Druck auf ein Blech gepresst, welches so in eine Form gebracht wird [85]. Die verwendeten Näpfchen wurden mit der Werkzeugmethode hergestellt.

In Abbildung 6-12 sind die Ausgangsronde und das fertig gezogene Näpfchen zu sehen.

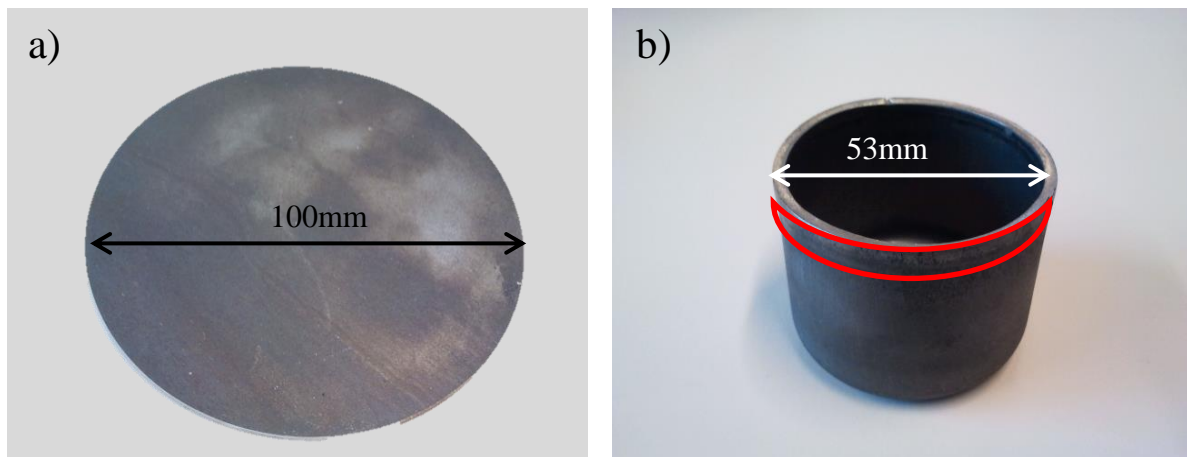


Abbildung 6-12 :a) Ronde für die Näpfchen Herstellung; b) gezogenes Näpfchen

Nach dem Tiefziehen wurden ein oberer Ring, ein mittlerer Ring und der Boden aus dem Näpfchen entfernt und für die Beladung vorbereitet.

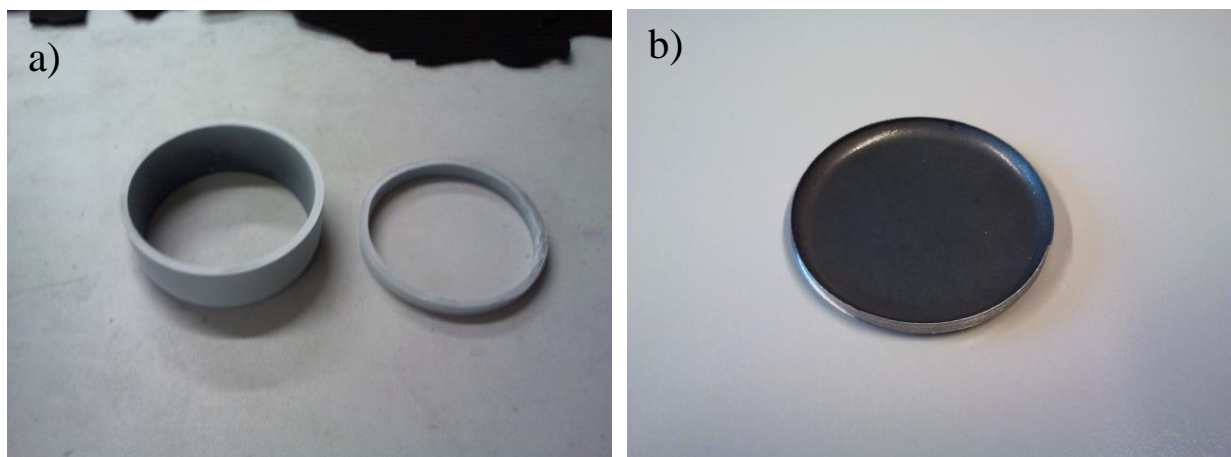


Abbildung 6-13: Näpfchen aus Tiefziehversuche zerteilt a) kleiner oberer Ring und großer mittlerer Ring; b) Boden des Näpfchens

Beim Tiefziehen wird der Boden kaum verformt. Es entsteht nur eine geringe Zug- und Druckverformung durch den Stempel [85]. Dies ist der Grund dafür, dass die REM-Aufnahme vom Näpfchenboden (siehe Abbildung 6-14) viele unbeschädigte Perlitlamellen zeigt.

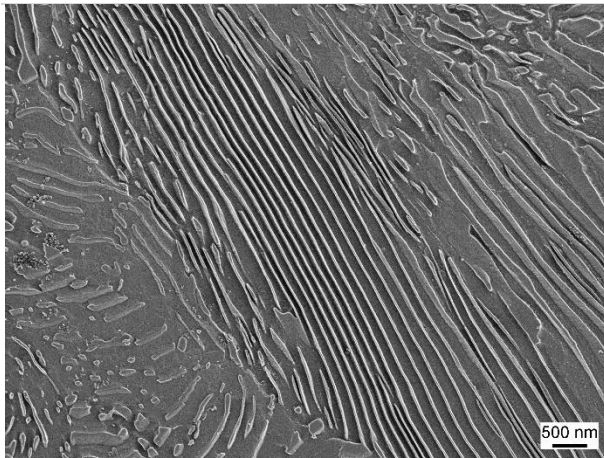


Abbildung 6-14: REM-Aufnahme vom Boden des Näpfchens

Die Ergebnisse der Desorptionsraten aus den Versuchen mit den Näpfchenböden zeigen nur einen Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate auf. Ein zweiter Anstieg im Temperaturbereich von ca. 290°C ist zu gering, um ausgewertet zu werden. Es könnte von der geringen Druckverformung stammen. Der Wasserstoffgehalt liegt bei $0,18 \mu\text{g/g} \pm 0,09$.

In Abbildung 6-15 sind die Desorptionsraten für verschiedene Aufheizraten zu sehen. Wie in Kapitel 6.3.3 beschrieben, ist auch hierbei die Verschiebung der Wasserstoffdesorptionsrate erkennbar.

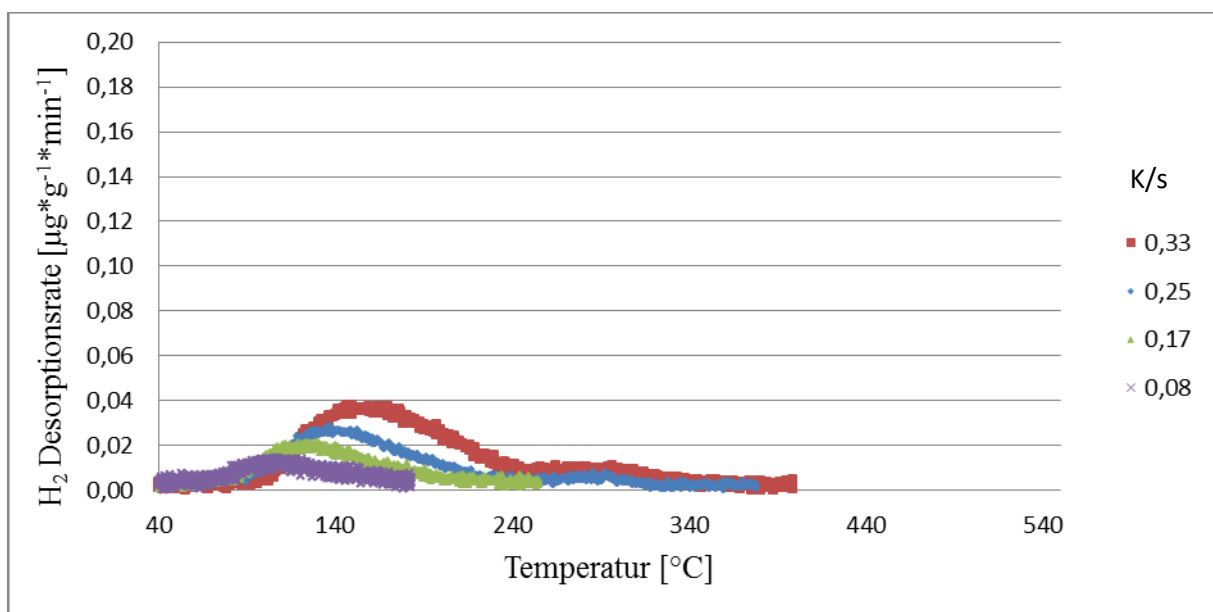


Abbildung 6-15: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer Probe des Näpfchen Boden, beladen in NH_4SCN .

Abbildung 6-16 zeigt eine REM-Aufnahme des mittleren Rings aus dem Näpfchen. Hierbei ist deutlich erkennbar, dass die Perlitlamellen durch das Tiefziehen gebrochen sind. Vereinzelt sind noch lange Lamellen zu sehen.

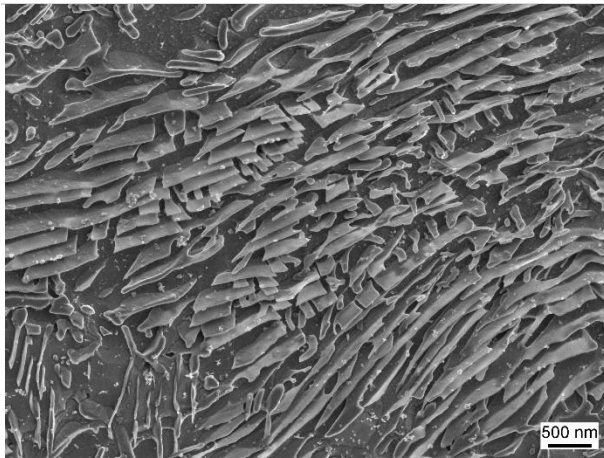


Abbildung 6-16: REM-Aufnahme vom mittlerem Abschnitt des Näpfchens

Die TD-MS-Messungen aus Abbildung 6-17 zeigen, dass im mittleren Ring eine höhere Desorptionsenergie vorliegt als im Boden. Auch der Wasserstoffgehalt hat sich auf ca. 0,53 $\mu\text{g/g}$ erhöht.

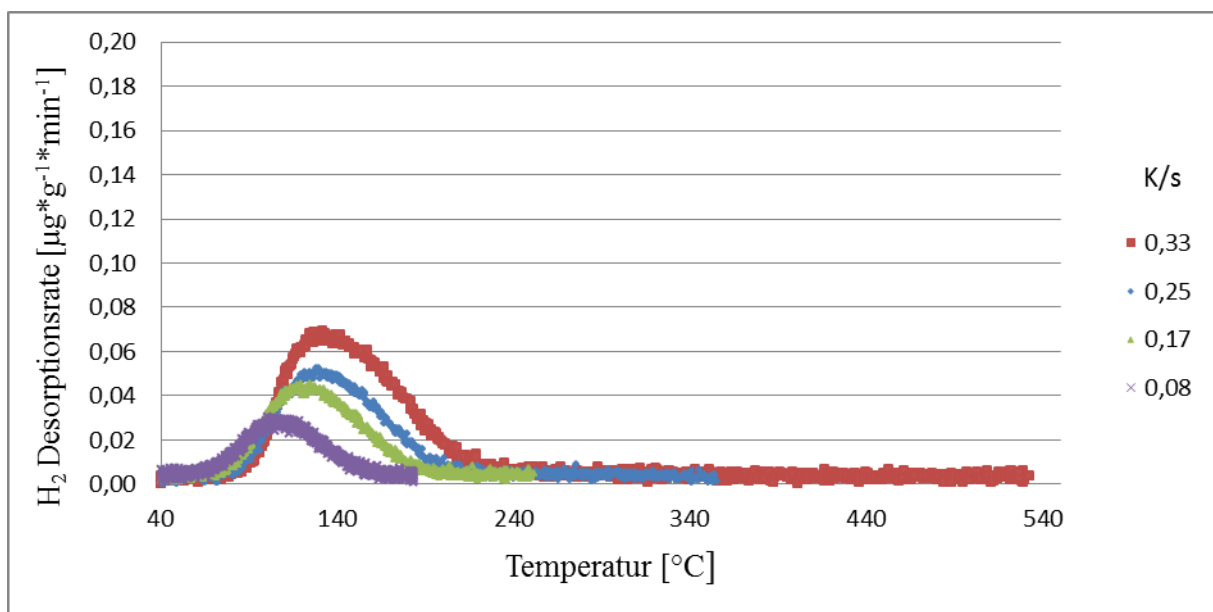


Abbildung 6-17: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, einer Probe des mittleren Rings des Näpfchens, beladen in NH_4SCN

Bei der REM-Aufnahme des oberen Rings in Abbildung 6-18 sind kaum noch lange Perlitlamellen zu erkennen. Es sind viele gebrochene und gestauchte Lamellen zu sehen. Dies kommt durch die enorme Druck- und Zugverformung beim Tiefziehen zustande.

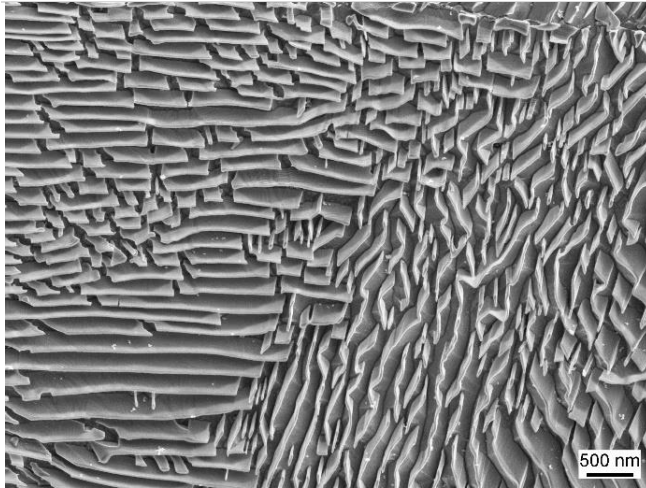


Abbildung 6-18: REM-Aufnahme vom oberen Rand des Näpfchens

Abbildung 6-19 zeigt die Desorptionsraten bei den unterschiedlichen Aufheizraten. Auffällig hierbei ist ein zweiter Anstieg der Wasserstoffdesorptionsrate im Temperaturbereich von ca. 350°C. Dieses Spektrum ist vergleichbar mit den simulierten Spektren von Takai [83]. Takai verweist in seiner Arbeit auf die praktischen Versuche, bei denen auch zwei Anstiege erkennbar waren. Bei Takai liegen Desorptionsenergien von 19 kJ/mol für den ersten Peak und 84 kJ/mol für den zweiten Peak vor. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den experimentellen Ergebnissen aus Tabelle 6-3. Mit 28 kJ/mol für den ersten und 64 kJ/mol für den zweiten Peak sind die Ergebnisse der Desorptionsenergien vergleichbar mit den Werten die Takai beschreibt. Unterschiedliche Verformungen der Materialien können zu diesen Abweichungen führen. Bei Takai wurde kaltgewalztes Material verwendet und für diese Arbeit tiefgezogenes Material. Weiterhin ist zu beachten, dass das verwendete Material nicht dieselbe chemische Zusammensetzung aufweist wie das Material von Takai.

Mit diesen Ergebnissen und den Ergebnissen aus den Zugversuchen sowie den Vorversuchen konnten zwei Phänomene aufgezeigt werden.

1) Bei der Verformung von Stählen wird die Löslichkeit von Wasserstoff im Stahl erhöht.

Dies liegt daran, dass durch die Verformung mehr Versetzungen im Stahl entstehen, an denen sich der Wasserstoff anlagern kann.

2) Bei einer Zugverformung von Stählen mit perlitischem Gefüge ist zu beobachten, dass kein getrappter Wasserstoff im Stahl vorliegt. Versuche mit tiefgezogenem Material zeigen hingegen, dass im Material getrappter Wasserstoff vorhanden ist. Wahrscheinlich ist die Erhöhung der Grenzflächendichte durch das Brechen und Stauchen der Perlitlamellen hierfür verantwortlich.

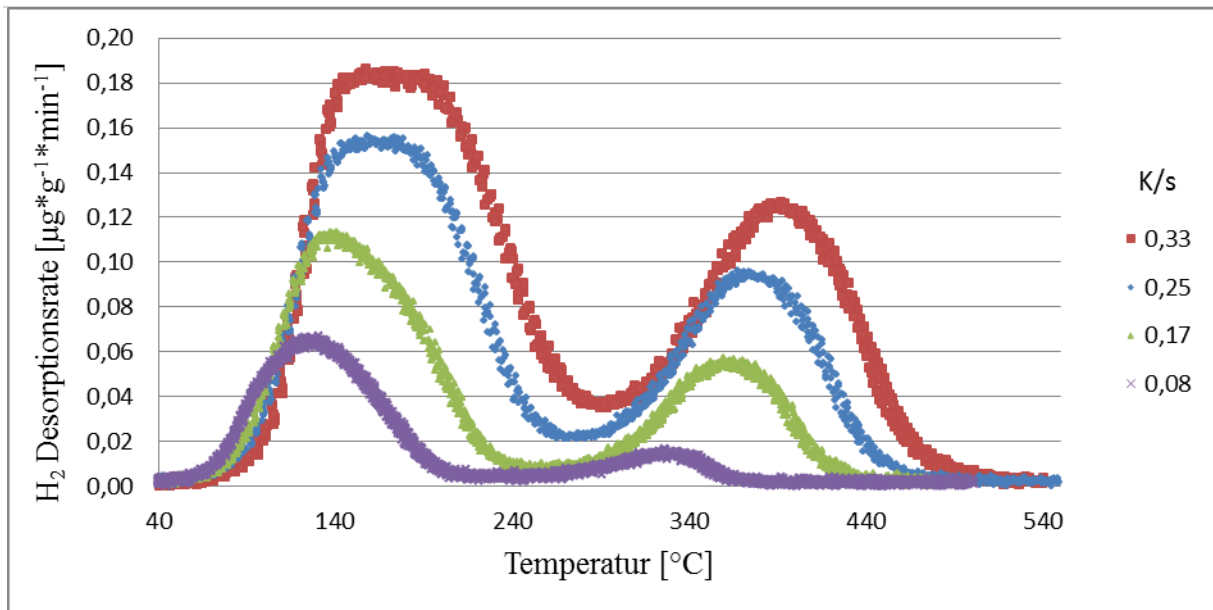


Abbildung 6-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur, vom in NH_4SCN beladenen oberen Ring des Näpfchens

In Abbildung 6-20 sind die Ergebnisse der Wasserstoffbestimmung der einzelnen Näpfchensegmente als Arrhenius-Plot dargestellt.

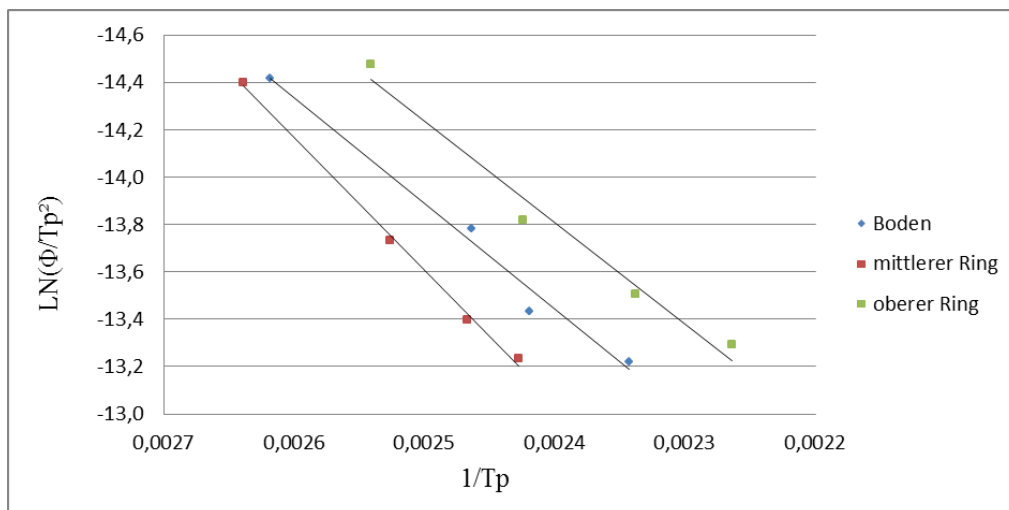


Abbildung 6-20: Arrhenius Plot aus der Wasserstoffbestimmung der mit NH_4SCH beladenen Näpfchensegmente

Nach Soo Kim et al. führt die Verformung im perlitischen Gefüge zu einer Erhöhung der Versetzungs- und Grenzflächen-Dichte im Gefüge [84]. Dieser Vorgang kann dazu führen, dass sich „Traps“ bilden.

Die Ergebnisse, die in Abbildung 6-21 dargestellt sind, zeigen den zunehmenden Wasserstoffgehalt in den Näpfchensegmenten. Wie erwartet, weisen die drei Ebenen verschiedene Wasserstoffgehalte auf. Am Boden ist der Wasserstoffgehalt am geringsten, im mittleren Ring wurde der dreifache Gehalt gemessen und im oberen Ring ein dreizehnfacher

Gehalt. Der Grund für die erhöhten Wasserstoffgehalte liegt auch hier vermutlich an dem Verformungszustand der Perlitlamellen. Durch die Verformung entstehen weitere Versetzungen, die zu einer Vergrößerung der Versetzungsdichte führen [14]. Dies hat zur Folge, dass mehr Wasserstoff eingelagert werden kann.



Abbildung 6-21: Mittelwerte der Wasserstoffgehalte der einzelnen Näpfchen Teile

Tabelle 6-3 zeigt die Desorptionsenergien der einzelnen Abschnitte des Näpfchens. Die Desorptionsenergie des oberen Segmentes des Näpfchens weist mit 63 kJ/mol die größte Energie auf und stammt vermutlich vom getrappten Wasserstoff. Das Boden-Segment des Näpfchens hat eine Desorptionsenergie von 36 kJ/mol. Entgegen den Ergebnissen aus dem Zugversuch in Kapitel 6.3.3 ist die Desorptionsenergie des mittleren Segments des Näpfchens größer als die des Bodens und beträgt 49 kJ/mol. Erwartet hätte man einen Wert, der unterhalb dem des Bodens-Segments liegt. Der Grund hierfür könnten weitere Gitterdefekte sein, die sich im Material befinden. Die Desorptionsenergie des ersten oberen Rings entspricht mit 28 kJ/mol wieder den Erwartungen.

Tabelle 6-3: Desorptionsenergie der einzelnen Näpfchen Segmente

	Desorptionsenergie [kJ/mol]			
	oberes Segment		mittleres Segment	Boden-Segment
	1. Desorptions-rate	2. Desorptions-rate		
1	29,9	63,2	48,1	35,9
2	27,5	63,3	48,6	37,6
3	26,3	63,1	49,5	35,5
Mittelwert	27,9	63,2	48,7	36,3
Standard-abweichung	±1,83	±0,10	±0,71	±1,12

Die Versuche haben gezeigt, dass Ausscheidungen nicht die alleinige Ursache für das Vorhandensein von diffusiblem Wasserstoff sind. Bei Proben, die einer Verformung unterzogen wurden, konnte diffusibler Wasserstoff detektiert werden. Verantwortlich hierfür sind die Anzahl an Versetzungen und die Grenzflächendichte. Der Wasserstoff hat so viel mehr Möglichkeiten, sich im Gefüge an Versetzungen anzulagern. Dies führt zu den höheren Wasserstoffkonzentrationen in verformten Proben.

7 Zusammenfassung

Um den steigenden Materialansprüchen der Automobilindustrie gerecht zu werden, wird in der Stahlindustrie die Entwicklung neuartiger hochfester Stähle vorangetrieben. Eines der zu lösenden Probleme ist die wasserstoffinduzierte Rissbildung, welche schon bei geringen Wasserstoffgehalten im Stahl auftreten kann. Besonderes der diffusible Wasserstoff ist hierbei zu beachten.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, eine Korrelation zwischen der Desorptionsenergie von diffusiblem und „getrapptem“ Wasserstoff mit dem Gefüge des Stahls aufzuzeigen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Optimierung der TD-MS-Analysemethode. Ein Problem hierbei war es, die exakte Probertemperatur, die für die Bestimmung der Desorptionsenergie sehr wichtig ist, während der Messung zu bestimmen. Ein weiteres Problem ergab sich bei der Beladung des Probenmaterials. Aufgrund der unterschiedlichen Gefügestrukturen des zu untersuchenden Materials, ist jede Probe „einzigartig“, was Mehrfachmessungen und statistische Betrachtung sehr schwierig macht. Aufgrund von Gefügeänderungen während der Analyse ist es nicht möglich dieselbe Probe unter gleichen Bedingungen zu beladen.

Um die Korrelation zwischen der Desorptionsenergie des Wasserstoffes und dem Gefüge des Stahls herstellen zu können, muss zudem untersucht werden, welche Faktoren Einfluss auf die Analysenergebnisse nehmen können. Weiterhin musste entsprechendes Probenmaterial ausgewählt werden, welches nach der Beladung sowohl diffusen als auch „getrappten“ Wasserstoff enthält.

Die Optimierung der TD-MS Analysenmethode war notwendig, um Einflüsse des Analyseverfahrens auf die Bestimmung der Desorptionsenergie auszuschließen. Folgende Optimierungen wurden vorgenommen:

-
- Es wurde untersucht, ob Änderungen der Gasweglänge von der Probe bis zur MS Einfluss auf die Desorptionsenergien nehmen können. Bei den verwendeten Gasweglängen von 1,4 m, 3,4 m, 6 m und 12 m zeigten die Versuche, dass die Länge des Gasweges keine Auswirkung auf die Desorptionsenergien hat.
 - Weiterhin wurde überprüft, ob der Gasfluss des Trägergases einen abkühlenden Effekt auf die Proben hat und ob ein Verdünnungseffekt erkennbar wird. Die Untersuchungen mit den Gasflüssen von 0,5 l/min, 0,6 l/min, 0,8 l/min und 1 l/min wiesen weder einen Abkühl- noch einen messbaren Verdünnungseffekt auf.
 - Versuche, bei dem die Einflüsse des Trägergases auf die Analysemethode untersucht wurden, zeigten, dass bei den Legierungselementen Mangan, Titan und einer legierten Stahlprobe ein Wasserstoffsignal bei ca. 450°C detektiert wird, welches nicht aus der Analyseprobe stammt. Dieses Signal stammt aus der katalytischen Wasserzersetzung der Restfeuchtigkeit im Trägergas. Dieser Effekt ist auf die unterschiedlichen Sauerstoffaffinitäten der Elemente zurückzuführen. Bei der verwendeten Kupferprobe konnte kein Signal detektiert werden. Bei der Verwendung von Mangan wurde das stärkste Signal gemessen.
 - Für die Bestimmung der Desorptionsenergie war es notwendig, eine Methode zu entwickeln, mit der die Probentemperatur genau gemessen werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass die Temperaturmessung des TD-MS zu ungenau ist, wurde hierfür eine externe Temperaturmessmethode entwickelt. Versuche, mit einem Punktschweißgerät einen Thermodraht an die Proben anzuschweißen, zeigten keinen Erfolg. Durch die kurze Erwärmung der Probe besteht die Möglichkeit, dass oberflächennaher Wasserstoff vor der Messung entweichen kann. Das Befestigen des Thermodrahts mit einer Kupferklemme erwies sich als gute Methode. Nachteilig hierbei ist, dass die Kupferklemme nach der ersten Benutzung weich wurde und der Kontakt zur Probe nicht mehr gewährleistet war. Mit einem Thermofühler, bei dem die Spitze zu einer Schlaufe gebogen wurde, konnten die reproduzierbarsten Ergebnisse erzielt werden. Die Probe wird in die Schlaufe geklemmt und hat dauerhaft festen Kontakt mit dem Temperaturfühler.
Mit Hilfe eines doppelten Thermofühlers ist es nun möglich, die genaue Probentemperatur zu bestimmen und die IR-Ofentemperatur mittels dieser Temperatur zu steuern.

Neben den Optimierungsmaßnahmen wurde untersucht, welchen Einfluss die Gefügestruktur auf den getrappten Wasserstoffgehalt hat.

Bei der Bestimmung von Desorptionsraten des diffusiblen Wasserstoffs in Betriebsproben wurde festgestellt, dass die Materialien mit Karbidausscheidungen nicht immer getrappten Wasserstoff enthalten. Weitere Versuche wiesen darauf hin, dass getrappter Wasserstoff nur in den betrieblich bearbeiteten Materialien gefunden wurde. Bei Versuchen mit dem gleichen Material im Labor konnte kein getrappter Wasserstoff detektiert werden. Vermutlich liegt der Grund hierfür in den Produktionsschritten, in denen das Material gewalzt und bearbeitet wird. Durch diese Materialbearbeitung wird die Gefügestruktur verändert, so dass sich diffusibler Wasserstoff an entstandenen Grenzflächen anlagert. Um dies zu bestätigen, wurden Proben mit unterschiedlichen Gefügestrukturen hergestellt. Es wurde unter anderem ein reines martensitisches Gefüge erzeugt. Hierfür wurden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet. Bei den hergestellten Gitterstrukturen hätte man getrappten Wasserstoff erwartet, aber es konnte keiner nachgewiesen werden. Dies liegt vermutlich ebenfalls daran, dass das Material nicht bearbeitet wurde (gewalzt, gezogen etc.). Die Verformung hat somit Einfluss auf die Eigenschaft der Wasserstoffspeicherung im Material. Reproduzierbar wurde der getrappte Wasserstoff in verformten Proben mit perlitischem Gefüge analysiert. Auch hierbei wurde festgestellt, dass das Material verformt werden muss, damit getrappter Wasserstoff bei der Messung detektiert werden kann. Um den Grad der Verformung zu bestimmen, damit das Material diffusiblen Wasserstoff enthält, wurden verschiedene Verformungsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Zugversuchen mit dem Material mit perlitischem Gefüge lassen darauf schließen, dass diese Art der Verformung nicht ausreicht, damit das Material diffusiblen Wasserstoff enthalten kann. Dies wird durch Tiefziehversuche nach DIN 8584 bestätigt. Die Versuche mit den tiefgezogenen Näpfchen sollen Aufschluss darüber geben, ob bei einer größtmöglichen Verformung von Proben nach der Beladung getrappter Wasserstoff detektiert werden kann. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der obere Ring des Näpfchens mit der größten Verformung getrappten Wasserstoff enthält. Zudem führt die Verformung wie erwartet dazu, dass das Material mehr als das Zehnfache an Wasserstoff aufnehmen kann.

8 Summary

To live up to the increasing expectations posed by the automotive industry in materials, the development of novel high-strength steels is being driven forward in the steel industry. One of the problems to be solved is hydrogen-induced cracking that can occur already with low hydrogen contents in the steel. In this, diffusible hydrogen – in particular – must be taken into consideration.

The objective of this work is to point out a correlation between the desorption energy of diffusible and "trapped" hydrogen with the microstructure of the steel.

In the context of this work, the TDMS analysis method was optimized. In this, one problem was the determination of the exact sample temperature during measurement, which is very important for the determination of the desorption energy. Another problem came to light during the loading of the sample materials. Due to the different microstructure compositions of the material to be investigated, each sample is "unique", which makes multiple measurements and statistical observation very difficult. Due to structural changes during the analysis it is not possible to reload one and the same sample under the same conditions.

In addition, in order to establish the correlation between the desorption energy of the hydrogen and the structure of the steel, it must be investigated which factors can influence the analysis results and these have to be optimized accordingly. Furthermore, corresponding sample material must be selected which, subsequent to loading, contains both diffusible as well as "trapped" hydrogen.

In addition to the optimization measures, it must be investigated which impact the microstructure composition has on the trapped hydrogen content.

In the determination of the desorption rates of the diffusible hydrogen in operational samples, it was found that materials with carbide precipitations do not always contain trapped hydrogen. Due to the processing of the material, the microstructure composition is changed so that diffusible hydrogen is being deposited on the boundary surfaces created. In order to confirm this, samples with different microstructure compositions were created. One would have expected trapped hydrogen in the grid structures created, but no proof of the former could be found. The reason for this likely is that the material was not processed (rolled, drawn, etc.). As such, the deformation has an impact on the property of hydrogen storage in the material. Trapped hydrogen was reproducibly analyzed in deformed samples with a pearlitic microstructure. In this, it was also found that the material had to be deformed in order to be able to detect trapped hydrogen during measurement. In order to determine the degree of deformation so that the material contains diffusible hydrogen, different deforming test were carried out. The results give rise to the conclusion that the type of deformation has an impact on the absorption of hydrogen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] „Geschäftsbericht ThyssenKruppSteel,“ 2011/2012.
- [2] Volkswagen, Historische Kommunikation, [Online]. Available: <http://www.volkswagen-classic.de>.
- [3] C. Ernst, „Abschlussbericht CO2-Reduzierungspotential bei Pkw bis 2020,“ Institut für Kraftfahrzeuge RWTH Universität Aachen, 2012.
- [4] C.Georges, T.Sturel, P.Drillet und J.-M.Mataigne, „Absorption/Desorption of Diffusible Hydrogen in Aluminized Boron,“ *ISIJ International*, Bd. 53, Nr. 8, pp. 1295-1304, 2013.
- [5] K. Takai und R. Watanuki, „Hydrogen in Trapping States Innocuous to Enviromental Degradation of High Strenght Steels,“ *ISIJ International*, Bd. 43, pp. 520-526, 2003.
- [6] R. Oriani, „The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals,“ in *International Conference on Cold Fusion.*, Palo Alto, 1993.
- [7] D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, Bonn: Irene Kuron, 2000.
- [8] S. Lynch, „Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms,“ *Corros.Rev.*, Bd. 30, pp. 105-123, 2012.
- [9] H. Grabke und E. Riecke, „Absorption and diffusion of hydrogen in steel,“ *Mater.Technol.*, Bd. 34, pp. 331-342, 2000.
- [10] „Mineral Commodity Summaries 2015,“ US.Geologiecal, Virginia, 2015.
- [11] M. Degner, R. Fandrich und G. Endemann, Stahlfiel, Düsseldorf: Stahleisen, 2007.
- [12] W. Seidel und F. Hahn, Werkstofftechnik, Chemnitz: Hanser, 2014.
- [13] J.Grobrecht, Werkstofftechnik-Metalle, München: Oldenbourg Verlag, 2009.
- [14] B. Heine, Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften, Leipzig: Carl Hanser, 2003.

-
- [15] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [16] H. Grabke, F. Gehrman und E. Riecke, „Hydrogen in mircoalloyed steels,“ *Steel Research*, Bd. 72, pp. 225-235, 2001.
- [17] E. Riecke, „Wasserstoff in Eisen und Stahl,“ *Archiv des Eisenhüttenwesens*, Bd. 49, pp. 509-520, 1978.
- [18] A. Troiano, „The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals,“ *Trans.Am.Soc.Metal*, Bd. 52, pp. 54-80, 1960.
- [19] Y. Yagodzinskyy, E. Andronova, M. Ivanchenko und H. Hänninen, „Anelastic mechanical loss spectrometry of hydrogen in austenitic stainless steel,“ *Materials Science and Enginerring A*, pp. 159-162, 2009.
- [20] E. Owczarek und T. Zakroczymski, „Hydrogen Transport in Duplex Stainless Steel,“ *Acte Materialia*, Bd. 40, pp. 3059-3070, 2000.
- [21] U. Bernabai und R. Torella, „Thermal analysis of Hydrogen-charged austenitic and duplex stainless Steel,“ *J.Hydrogen Energy*, pp. 763-771, 1993.
- [22] T.-P. Perng und C. Altstetter, „Hydrogen Transport, Microstructure, and Hydrogen Induced Cracking,“ in *Hydrogen Embrittlement: Prevention and control*, Philadelphia:, 1989.
- [23] F. Gehrman, „Einfluß der Nitride von V,Nb und Ti auf die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoffin Eisen,“ 1994.
- [24] M. Ulbricht, *Skript Materialwissenschaften*, Universität Duisburg/Essen, 2008.
- [25] R. Dayal und N. Parvathavarthini, „Hydrogen embrittlement in power plant steels,“ *Sadahana*, Bd. 28, pp. 431-451, 2003.
- [26] H. Dogan, R. Gangloff und J. Scully, *Residual,diffusible and total hydrogen concentration and embrittlement after baking in Cd-Plated AerMer® 100*, University of Virginia.
- [27] E.Riecke und H.J.Grabke, „Einflüsse von Legierungs- und Begleitelementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Stählen,“ Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, 1981-1984.

-
- [28] S. Schroeder und M. Gottfried, „Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS),“ Advanced Physical Chemistry Laboratory, FU Berlin, 2002.
- [29] M. Nabb und P. Foster, „Institute of Metals Division - A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels,“ *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Bd. 227, pp. 618-627, 1963.
- [30] G. Pressourye, „Trap theory of hydrogen embrittlement,“ *Acta Metallurgica*, Bd. 28, pp. 895-911, 1979.
- [31] H. Nelson, „Hydrogen Embrittlement,“ *Treatise on Materials Science and Technology*, Bd. 25, pp. 275-359, 1983.
- [32] E. Riecke und K. Bohnenkamp, „Über den Einfluss von Gitterstörstellen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion,“ *Z. Metallkunde*, Bd. 75, pp. 76-81, 1984.
- [33] R. Hurst, „Gas Analysis in Steel: Identifying, Quantifying and Managing Hydrogen Pick Up in Steel,“ in *Annual Australian Foundry Institute Conference*, Australia, 2004.
- [34] P. Timmins, „Solutions to Hydrogen Attack in Steel.,“ *ASM International*, 1997.
- [35] E. Riecke, „Untersuchung über den Einfluß des Zinks auf das Korrosionsverhalten von Spannstahl,“ *Wasserstoff und Korrosion*, Bd. 30, pp. 619-631, 1979.
- [36] E. Doege und B.-A. Behrens, *Handbuch Umformtechnik*, Hannover: Springer, 2007.
- [37] C. Zapffe und C. Sims, „Hydrogen Embrittlement Internal Stress and Defects in Steel,“ *Trans. AIME*, Bd. 145, pp. 225-259, 1941.
- [38] R. Pöpperling, W. Schwenk und J. Venkateswarlu, „Abschätzung der Korrosionsgefährdung von Behältern und Rohrleitungen aus Stahl für Speicherung und Transport von Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Gasen unter hohem Druck,“ *VDI-Z*, 1982.
- [39] H. Gräfen, „Wechselwirkung zwischen Gas und Metall unter besonderer Berücksichtigung der mechanischen Belastungsart,“ *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Bd. 9, pp. 391-400, 1978.

-
- [40] A. Rahmel und W. Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Weinheim: Wiley-VCH, 1984.
- [41] N. Rössler und G. Sussek, „Einfluss von Wasserstoff auf das Betriebsverhalten hochfester sowie gehärteter Bauteile“, *Sonderband der Praktischen Metallographie*, Bd. 36, pp. 329-336, 2004.
- [42] N. Petch und S. P., „Delayed Fracture of Metals under Static Load“, Bd. 169, pp. 842-843, 1952.
- [43] E. H.-J. und M. Speidel, „Ursachen und Mechanismen der Spannungsrisskorrosion“, *Werkstoff und Korrosion*, Bd. 20, p. 281, 1969.
- [44] S. Asano und R. Otsuka, „The lattice hardening due to dissolved hydrogen in iron and steel“, *Scripta Metallurgica*, Bd. 10, pp. 1015-1020, 1976.
- [45] Y. Jagodzinski und et.al., „Interaction of hydrogen with dislocation pile-ups and hydrogen induced softening of pure iron“, *Scripta Materialia*, Bd. 43, pp. 245-251, 2000.
- [46] C. Beachem, „A new model for hydrogen-assisted cracking“, *Metallurgical Transactions*, Bd. 3, pp. 437-451, 1972.
- [47] H. Birnbaum und P. Sofronis, „Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture“, *Mater. Sci. & Eng.*, Bd. 176, pp. 191-202, 1994.
- [48] P. Sofronis, Y. Liang und N. Aravas, „Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys“, *Eur. J. Mech. A/Solids*, Bd. 20, pp. 857-872, 2001.
- [49] J. Eastman, T. Matsumoto, N. Narita, N. Neubaum und H. Birnbaum, „Hydrogen effects in nickel embrittlement or enhanced ductility in metals“, *Metallurgical Society of AIME*, pp. 397-409, 1981.
- [50] T. Matsumoto, J. Eastman und H. K. Birnbaum, „Direct observations of enhanced dislocation mobility due to hydrogen“, *Scripta Metall.*, Bd. 15, pp. 1033-1037, 1981.
- [51] W. Bleck und E. Ratte, „Wasserstoff in Stählen Haushalt – Versprödung – Simulation“, Institut für Eisenhüttenkunde, Aachen, 2006.

-
- [52] W. Glitscher, *15 years HYDRIS-a revolutionary method to control hydrogen has become mature*, Heraeus Electro-Nite.
- [53] E. Elemental, „Sauerstoff- / Stickstoff- /Wasserstoffanalysatoren,“ ELTRA Elemental , Haan, 2016.
- [54] S. Sastri, „Methods for determining Hydrogen in steels,“ *Talanta*, Bd. 34, Nr. 5, pp. 489-493, 1987.
- [55] D. Pérez Escobar, K. Verbeken, L. Duprez und M. Verhaege, „Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy,“ *Materials Science and Engineering A*, pp. 50-58, 2012.
- [56] H. Stremming, „Diffusible Hydrogen Assessment Avoiding Embrittlement, Hydrogen Induced Cracking and Other Costly Failures,“ Bruker Elemental GmbH, Kalkar , 2012.
- [57] F.G.Wei, T.Hara und K.Tsuzaki, „Precise Determination of the Activation Energy of Desorption of Hydrogen in Two Ti-Added Steels by a single Thermal-Desorption Spectrum,“ *Metallurgical and Materials Transactions B*, pp. 587-597, Juni 2004.
- [58] H.Asahi, D.Hirakami und S.Yamasaki, „Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel,“ *ISIJ International*, Bd. 43, Nr. 4, pp. 527-533, 2003.
- [59] M.Koyama, E.Akiyama, K.Tsuzaki und D.Raabe, „Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging,“ *Acta Materialia*, Bd. 61, pp. 4607-4618, 2013.
- [60] E. Chatzidouros, V. Papazoglou, T. Tsiourva und D. Pantelis, „Hydrogen effect on fracture toughness of pipeline steel welds,with in situ hydrogen charging,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, pp. 12626-12643, 2011.
- [61] M. Tröger, C. Bosch, J.-N. Wiart, H. Meuser, F. Knoop, H. Brauer und J. Schröder, „Investigations on Hydrogen Assisted Cracking of Welded High-Strength Pipes in Gaseous Hydrogen,“ in *Stelly Hydrogen Conference Proceedings*, Gent, 2014.
- [62] K. Takai und H. Suzuki, „Summary of Round-robin Tests for Standardizing Hydrogen,“ *ISIJ International*, Bd. 52, pp. 174-180, 2012.

- [63] W. Paatsch und V. Hodoroaba, „Quantitative and localized Hydrogen Analysis,“ in *4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium*, Finnland, 2004.
- [64] S. Weyler, A. Bengtson, G. Müller, N. Weiher und A. Wucher, *Wasserstoffbestimmung in Stahl mit Hilfe der GD-OES - Ist das möglich?*, Duisburg: 16. Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungsspektrometrie“, 2013.
- [65] K. Nitzsche, *Schichtmeßtechnik*, Würzburg: Vogel, 1997.
- [66] L. VanVaeck, A. Adriaens und R. Gijbels, „Static Secondary Ion Mass Spectrometry: (S-SIMS) Part 1. Methodology and Structural Interpretation,“, v. 18, p. 1-47,“ *Mass Spectrometry Reviews*, Bd. 18, pp. 1-47, 1999.
- [67] J. Scholz, H. Züchner, H. Paulus und K. Müller, „Ion bombardement induced segregation effects in VD studied by SIMS and SNMS,“ *J. of Alloys and Compounds*, Bd. 253 u. 254, pp. 459-462, 1997.
- [68] A. Pundt, *Nanoskalige Metall-Wasserstoff-Systeme*, Göttingen: Universitätsverlag Göttingen, 2005.
- [69] N. Mabho, *Determination of diffusible and total hydrogen concentration in coated and uncoated steel*, Duisburg, 2010.
- [70] W. Choo und J. Lee, „Thermal Analyses of trapped Hydrogen in pure Iron,“ *Metal Trans.A*, Bd. 13A, pp. 135-140, 1982.
- [71] A. Turnbull, R. Hutchings und D. Ferriss, „Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals,“ *Materials Science and Engineering*, Bd. A238, pp. 317-328, 1997.
- [72] S. Smuk, H. Hänninen, Y. Jagodzinski, O. Taraenko und P. Aaltonen, „Comparison of Hydrogen Effects on Alloy 600 and 690,“ in *Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, 1999.
- [73] P. Sabatier, *Die Tatalyse in der organischen Chemie*, Paderborn: Salzwasser Verlag GmbH, 2015.
- [74] F. Kainer, *Die Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch*, Berlin: Springer-

-
- Verlag, 1950.
- [75] C. Agrafiotis und et.al., „Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors.,“ *Solar Energy*, Bd. 79, pp. 409-421, 2005.
- [76] „University of Cambridge,“ Department of Materials Science and Metallurgy, [Online]. Available: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php. [Zugriff am 24 11 2013].
- [77] H. J. T. Ellingham, „Reducibility of oxides and sulphids in Metallurgical processes,“ *J Soc Chem Ind* , p. 125, 1944.
- [78] H. Addach, P. Bercot, M. Wery und M. Rezrazi, „Quantitative determination of hydrogen in solids by gas chromatography,“ *Journal of Chromatography*, pp. 219-223, 2004.
- [79] Prof.Dr.J.Maier, *Intrumentelle Analytik Vorlesung*, München, 2011.
- [80] Provadis, *Seminar: Qualitätssicherung in der Analytik*, 2008.
- [81] J. Ohrlich, P. Rose und P. Wiest, *Atlas zur Wärmebehandlung von Stählen*, Düsseldorf: Stahleisen, 1973.
- [82] V.Läpple, *Wärmebehandlung des Stahls*, Haan-Gruiten: Europa-Lehrmittel, 2010.
- [83] K. Takai, „Modeling of Hydrogen Thermal Desorption Profile of Pure Iron,“ *ISIJ International*, Bd. 47, Nr. 8, pp. 1131-1140, 2007.
- [84] J. Soo Kim, Y. Hawn Lee, D. Lak Lee, K. Park und C. Soo Lee, „Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steel,“ *Mat.Scie.and Engineering*, pp. 105-110, 2008.
- [85] A. Herbert Fritz, *Fertigungstechnik*, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [86] Römpp, *Lexikon Chemie*, Stuttgart New York: Georg Thieme Verlag, 1996-1999.
- [87] F. Richardson und J. Jeffes, *Journal of Iron and Steel Industry*, Bd. 160, p. 261, 1948.
- [88] F. Lottspeich, *Bioanalytik*, Heidelberg: Spektrum, 2006.
- [89] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Braunschweig: Vieweg,

-
- 1987.
- [90] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, Allgemeine und Anorganische Chemie, München: Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [91] R. Bhosale, R. Shende und J. A. Puszynski, „Thermochemical water-splitting for H₂ generation using sol-gel derived Mn-ferrite in a packed bed reactor,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, Nr. 3, pp. 2924-2934, 2012.
- [92] S. Becker, Inorganic mass spectrometry, Chichester: Wiley, 2007.
- [93] Technology Zentralbereich Communications & Strategie, *techforum*, Nr. 1, 2009.
- [94] G. Eberhardt, *Vorlesungsskript "Temperiertes Umformen"*, Hochschule Pforzheim, 2013.
- [95] S.Kronholz, Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps, Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2007.
- [96] K.Takai und K.Suzuki, „Summary Report of Round-robin Tests for Standardization of Analysis of Existing State of Hydrogen,“ The Iron and Steel Institute of Japan, Japan, 2009.
- [97] K.Winnacke und L. Küchler, Chemische Technik: Prozesse und Produkte., Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [98] W. Ranke, *Thermal analysis- TDS*, Berlin: Fritz-Haber-Institut der MPG, 2002/2003.
- [99] I.M.Wolff, L.E.Iorio und e. al., „Oxidation and corrosion behaviour of Fe–Cr and Fe–Cr–Al alloys with minor alloying additions,“ *Materials Science and Engineering: A*, Bde. %1 von %21-2, Nr. 241, pp. 264-276, 1998.
- [100] R.Matera und E.Ruedl, „Oxidation of a Mn-Cr austenitic steel during creep testing and its interaction with the fracture,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 4, Nr. 40, pp. 206-213, 1989.
- [101] L.Guerrero, O.L.Arenans und P.K.Nair, „Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics,“ *Applied Surface Science*, Bde. %1 von %21-4, Nr. 150, pp. 143-151, 1999.

10 Anhang

10.1 Temperatur Verteilung auf der Probe

Die folgenden Diagramme zeigen die Ergebnisse der Temperatur Versuche mit angeschweißtem Thermodraht im Vergleich mit dem Thermofühler. Bei der ersten Variante wurden die Thermodrahte parallel auf der Probe angeschweißt.

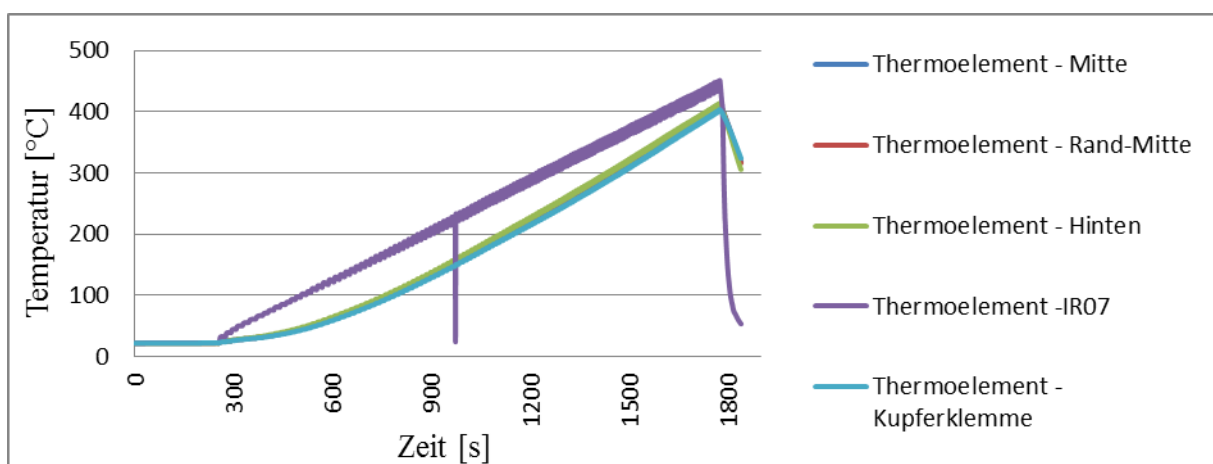


Abbildung 10-1: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Bei ca.1000 Sekunden befindet sich ein Spik der durch einen kurzzeitigen Ausfall der Temperraturaufnahme entstanden ist.

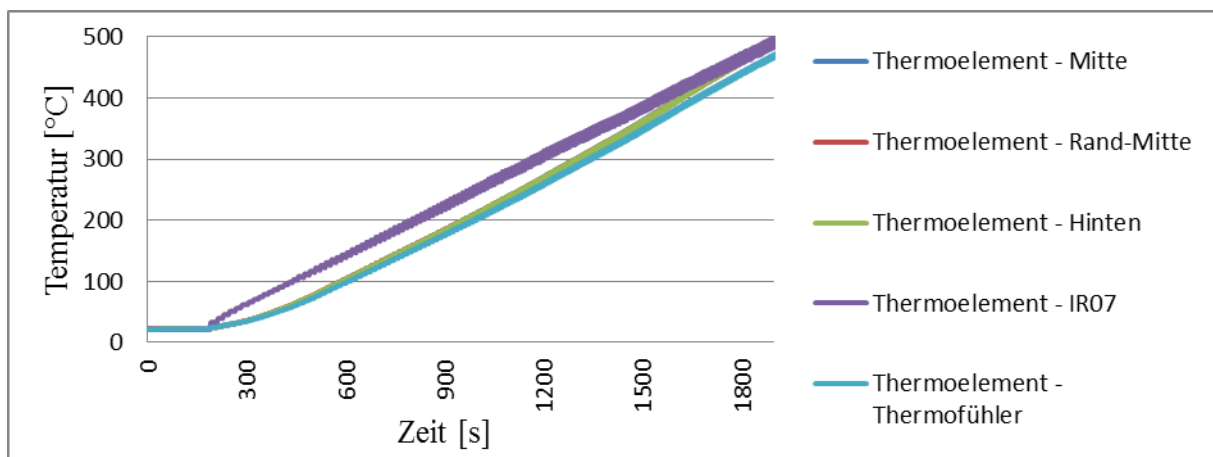


Abbildung 10-2: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Thermodraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.

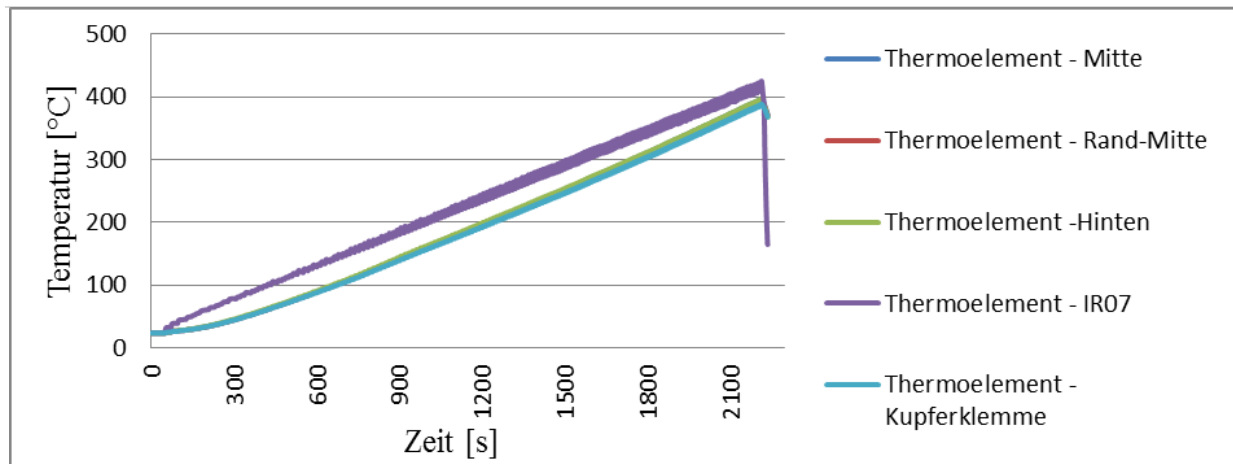


Abbildung 10-3 Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.

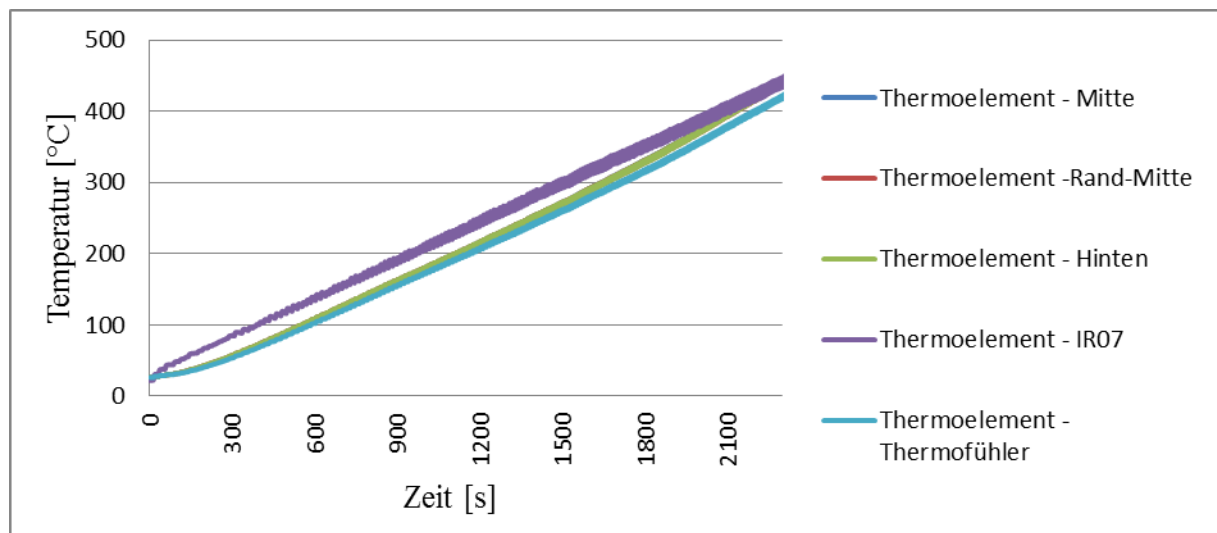


Abbildung 10-4: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt.

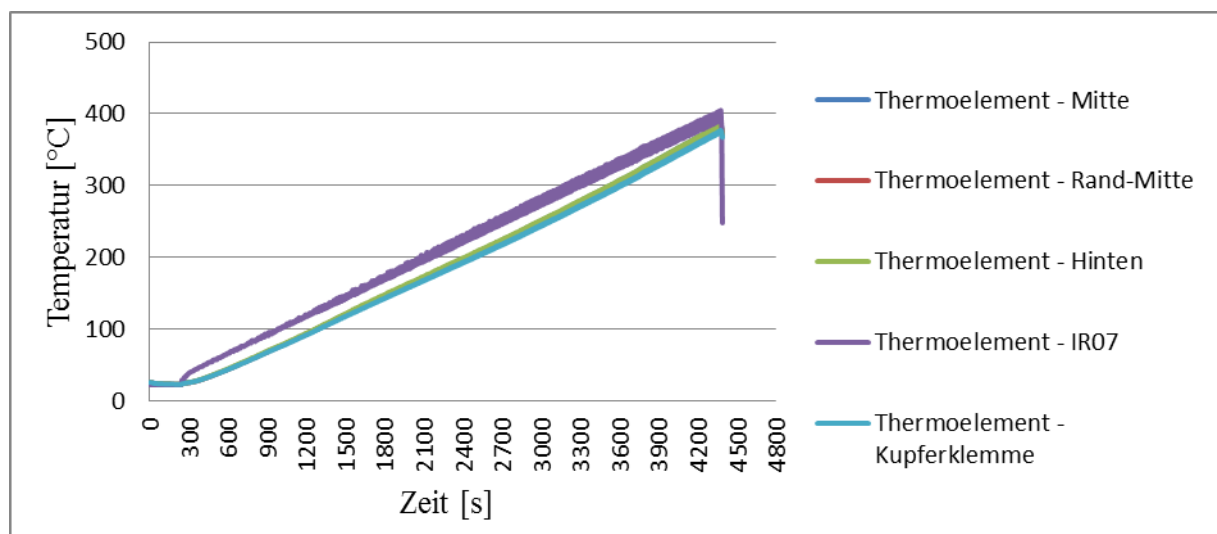


Abbildung 10-5 Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt

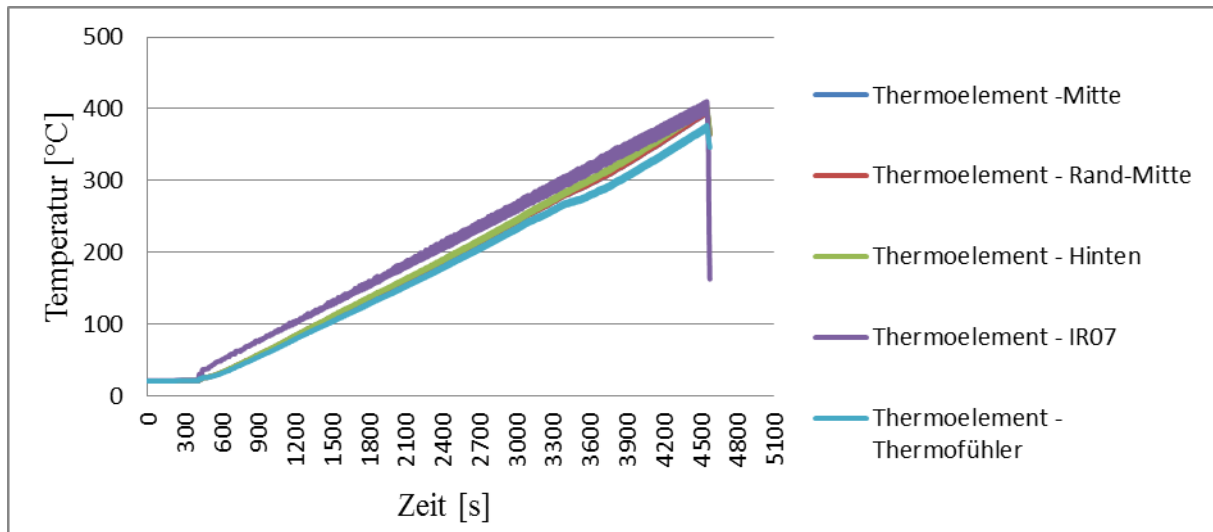


Abbildung 10-6: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist parallel befestigt

Bei der zweiten Variante wurden die angeschweißten Thermodrahte auf und unter der Probe befestigt.

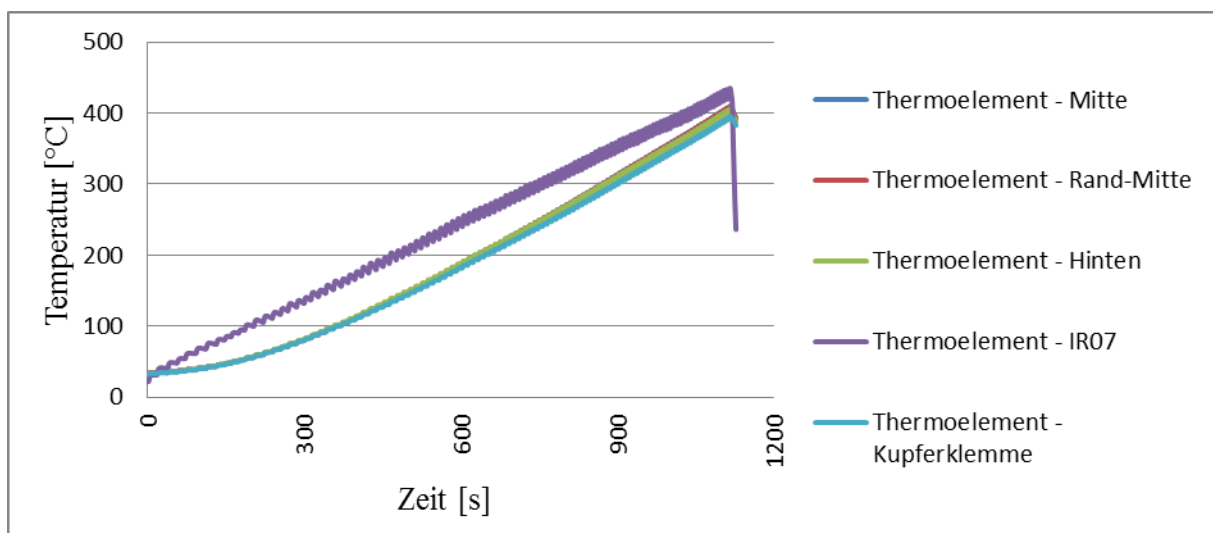


Abbildung 10-7: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

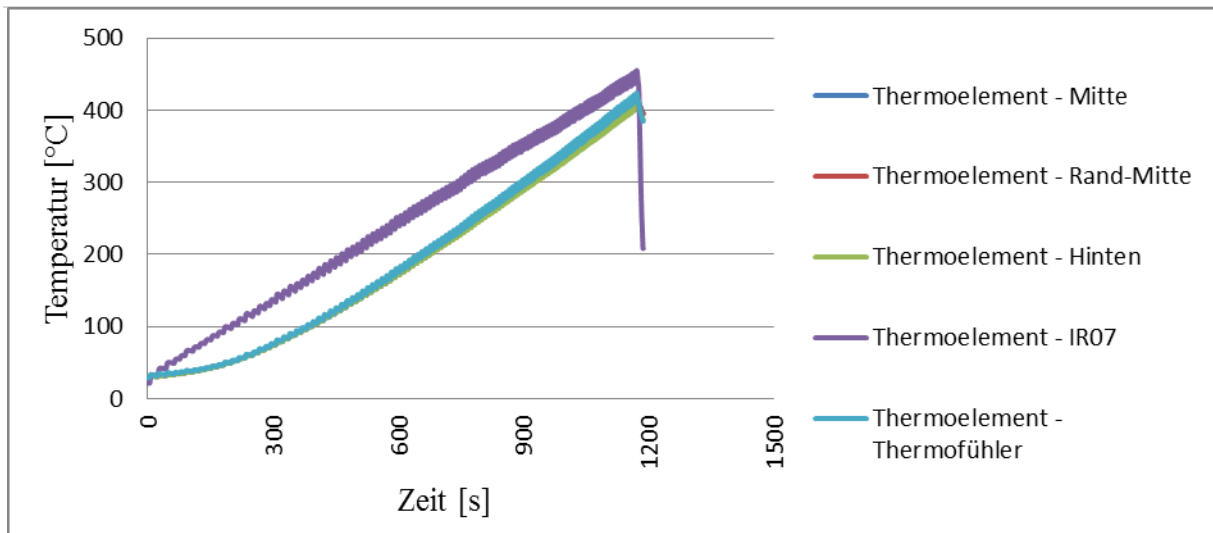


Abbildung 10-8: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt

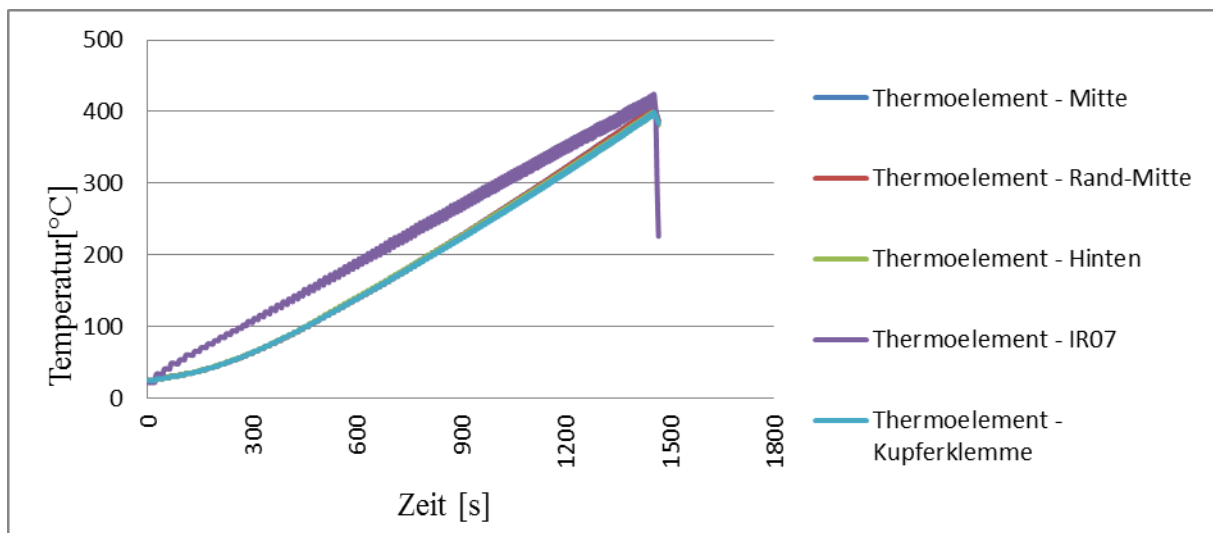


Abbildung 10-9: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,33K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermdraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermdraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

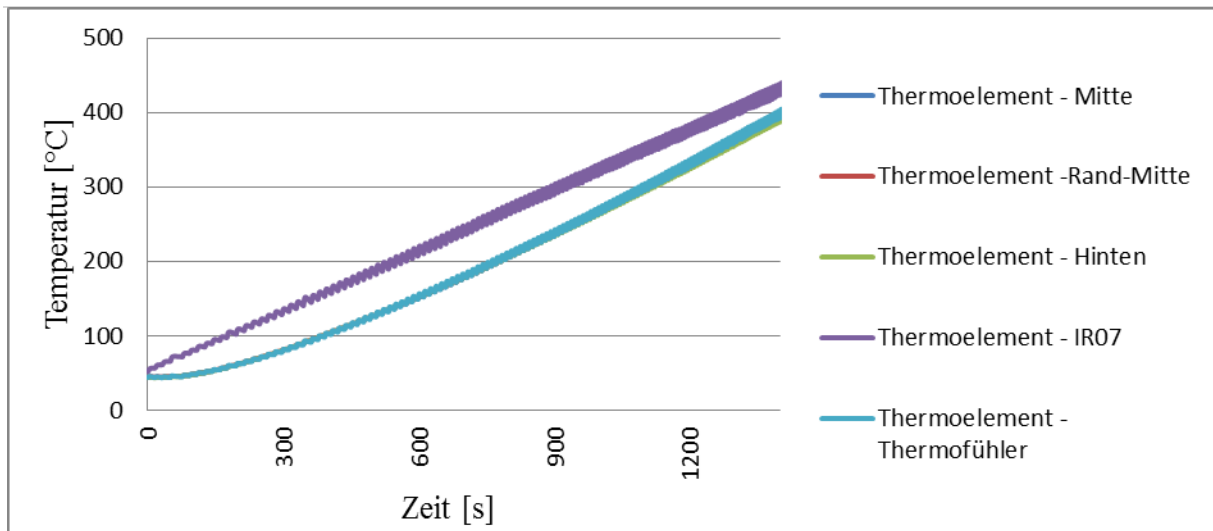


Abbildung 10-10: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,25K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt

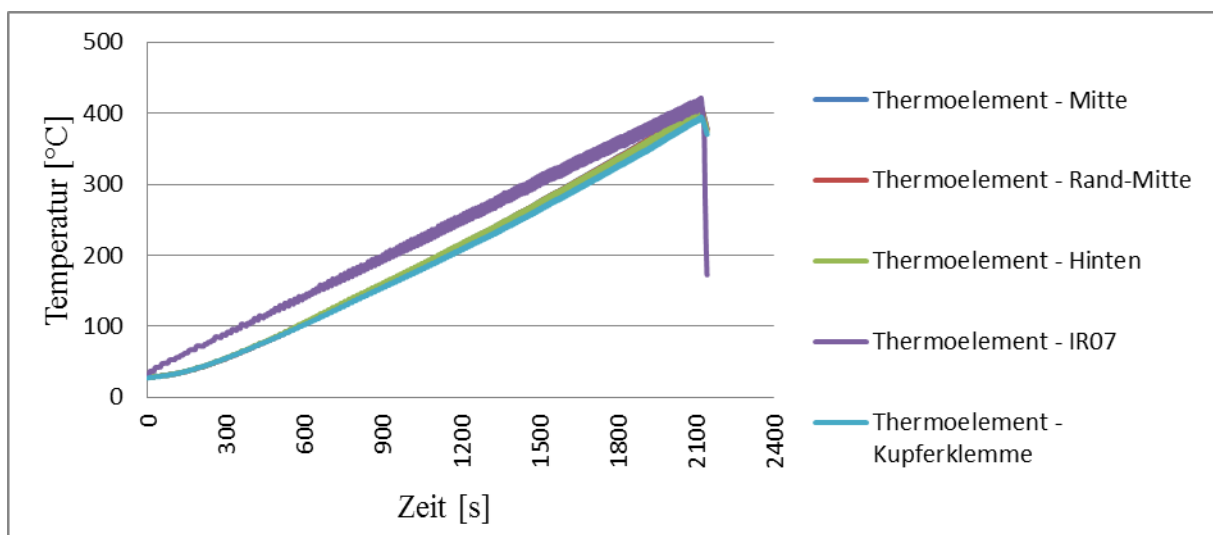


Abbildung 10-11: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

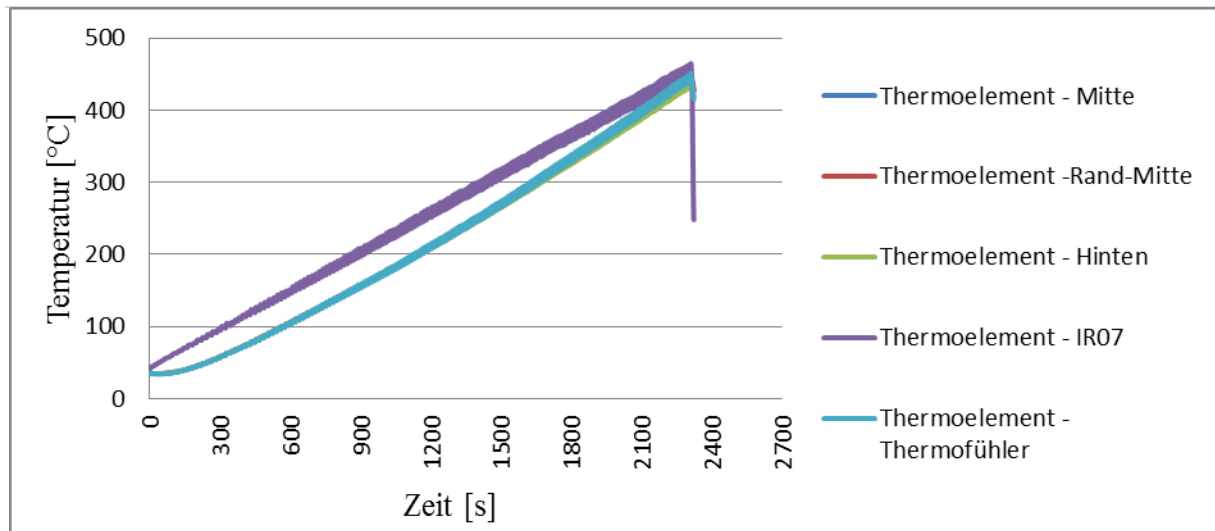


Abbildung 10-12: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,17K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

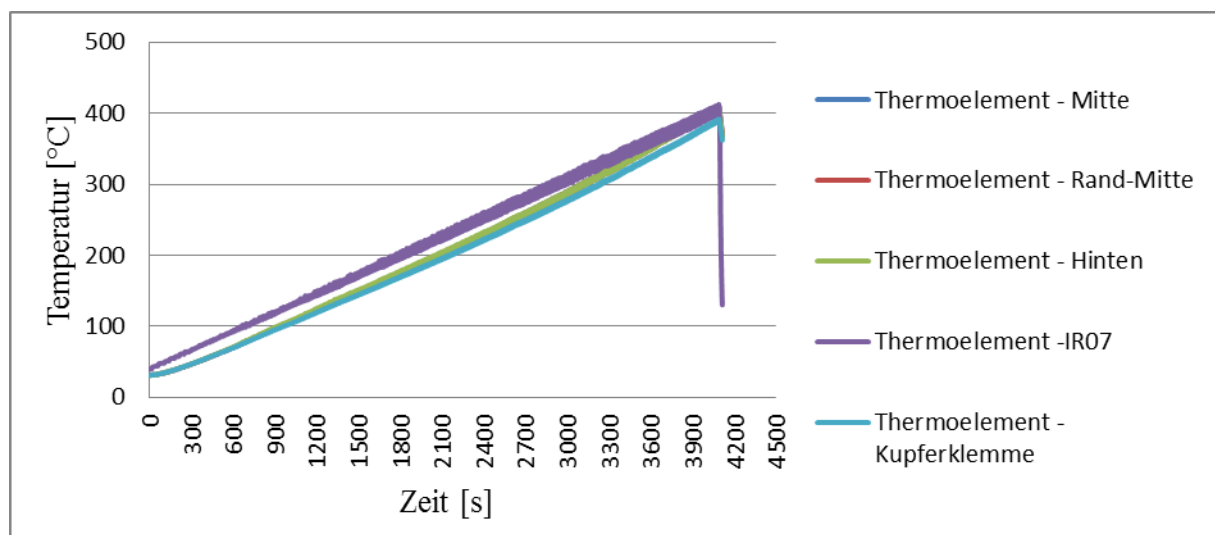


Abbildung 10-13: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermodraht der mittels einer Kupferklemme an der Probe befestigt wird. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

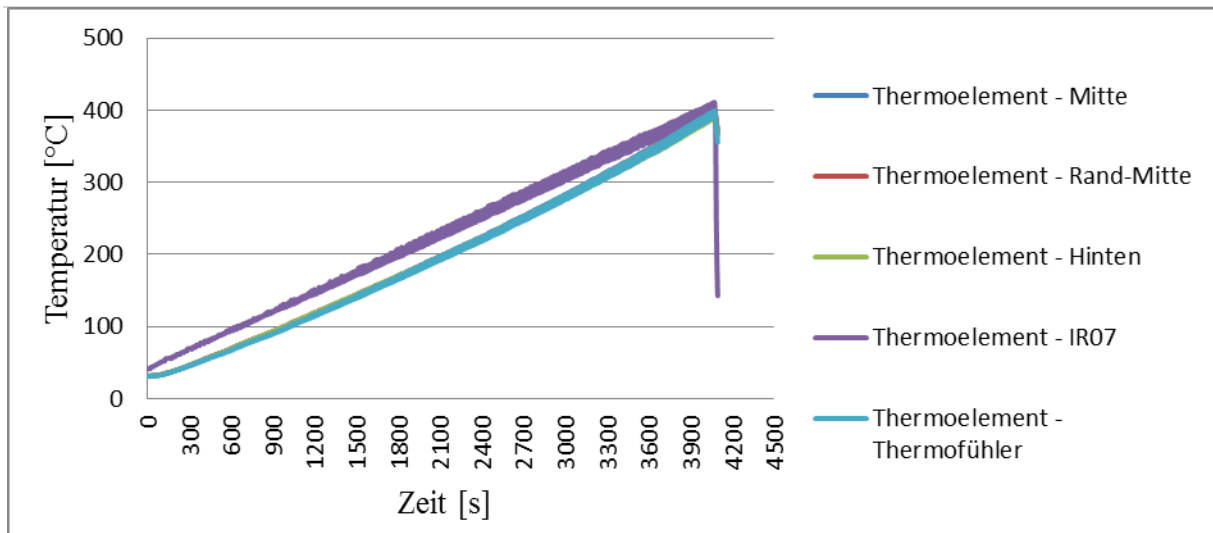


Abbildung 10-14: Temperaturverlauf bei einer Aufheizrate von 0,08K/s gemessen mit einem NiCr-Ni Thermofühler mit gedrehterspitze an der sich die Probe befindet. Der Thermodraht für die Kontrollmessung ist auf der Ober- und Unterseite der Probe befestigt.

10.2 Untersuchung des Einflusses verschiedener Elemente mit dem Stickstoffträrgases

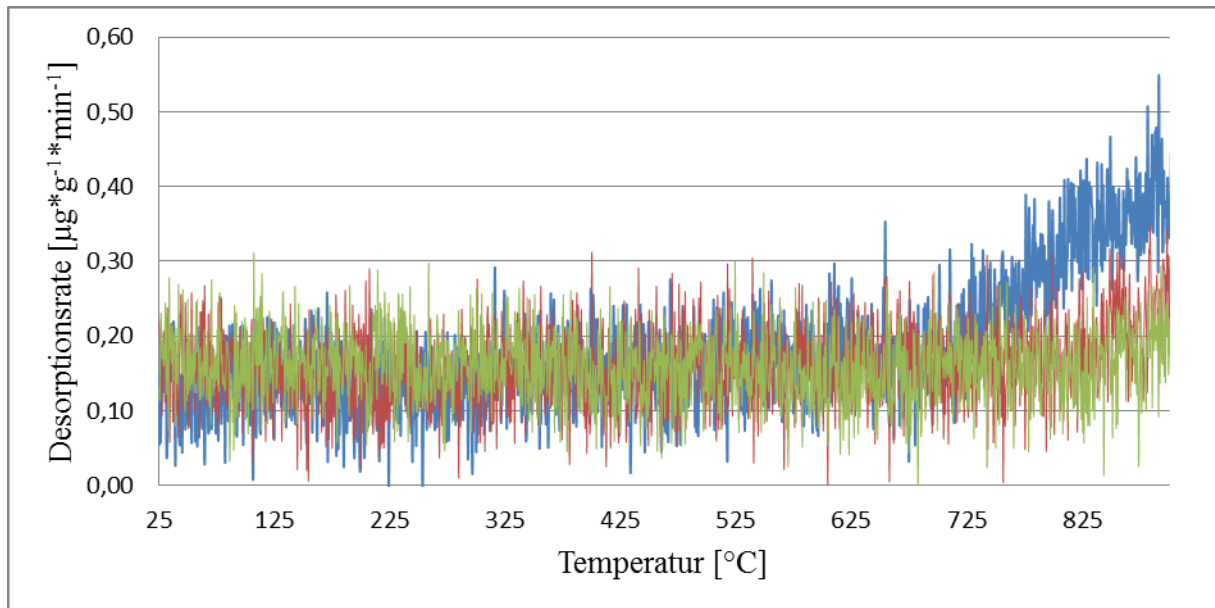


Abbildung 10-15: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Titanprobe (n=5). Als Trärgas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.

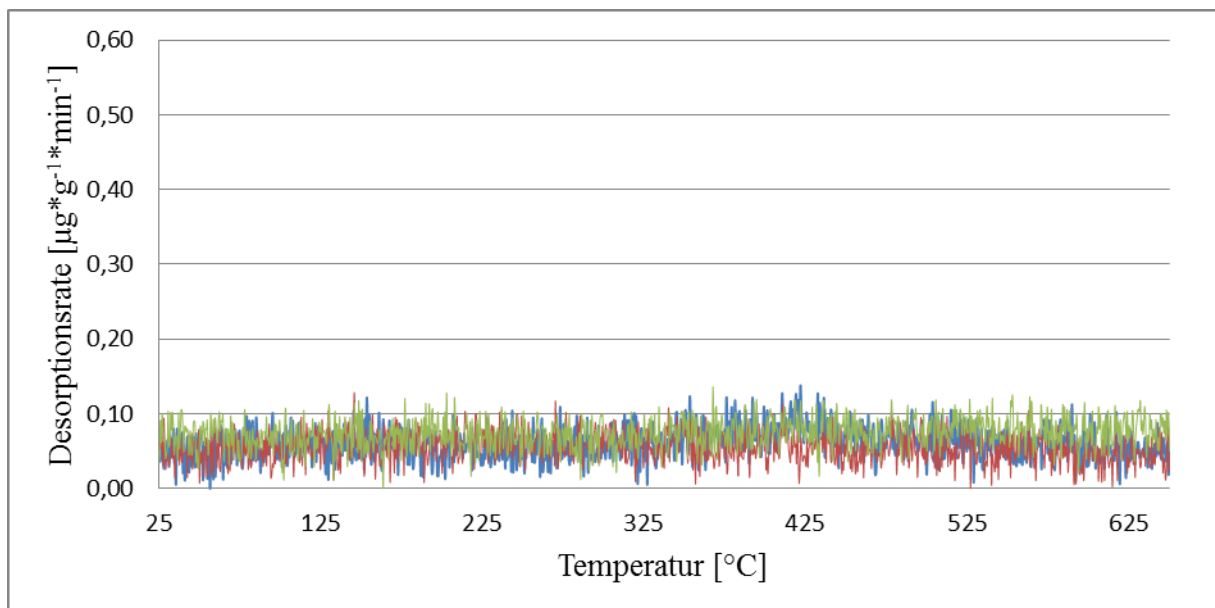


Abbildung 10-16: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Nickelprobe (n=5). Als Trärgas wurde Stickstoff 4.0 verwendet.

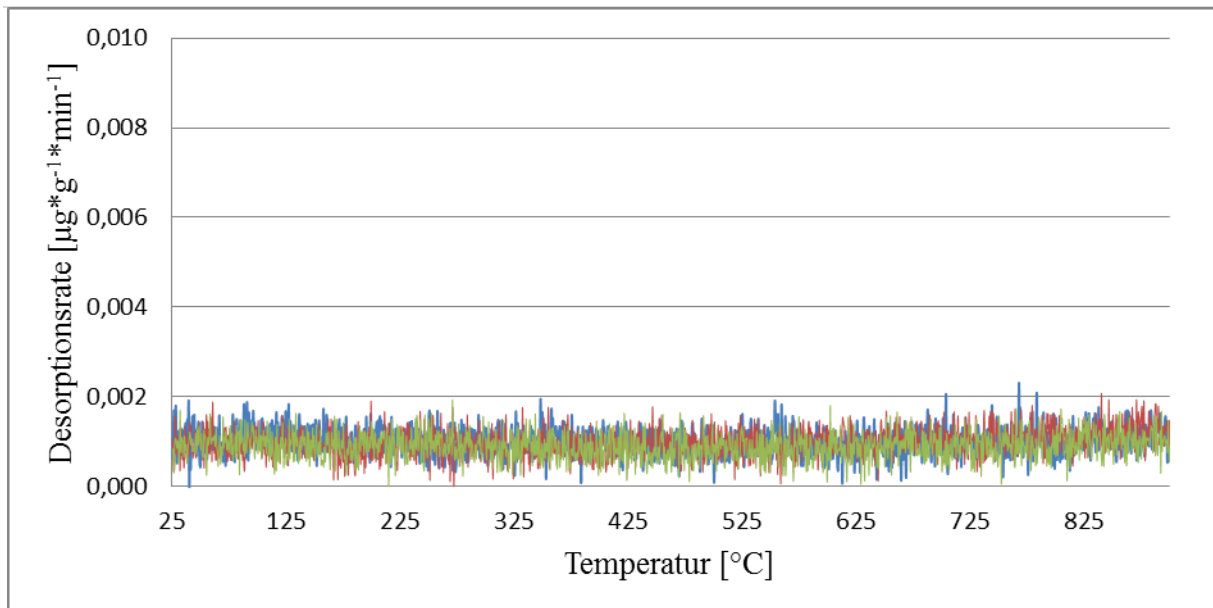


Abbildung 10-17: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur einer Messung mit einer Reineisenprobe (n=5). Als Trägergas wurde Sickstoff 4.0 verwendet.

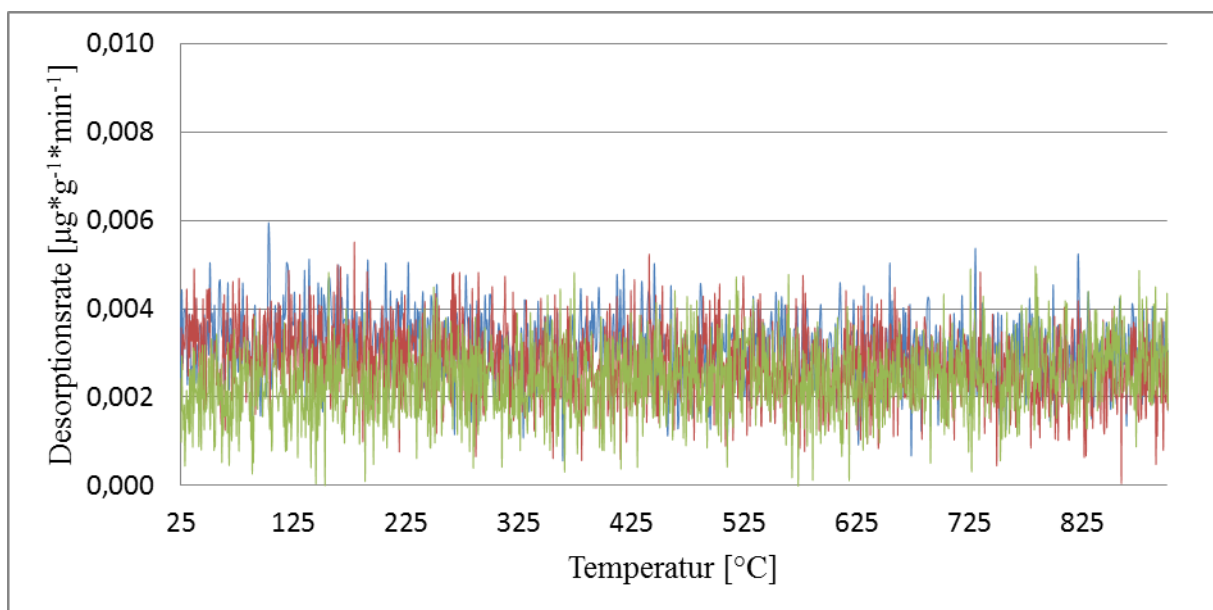


Abbildung 10-18: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Keramikprobe (n=5) Als Trägergas wurde Sickstoff 4.0 verwendet.

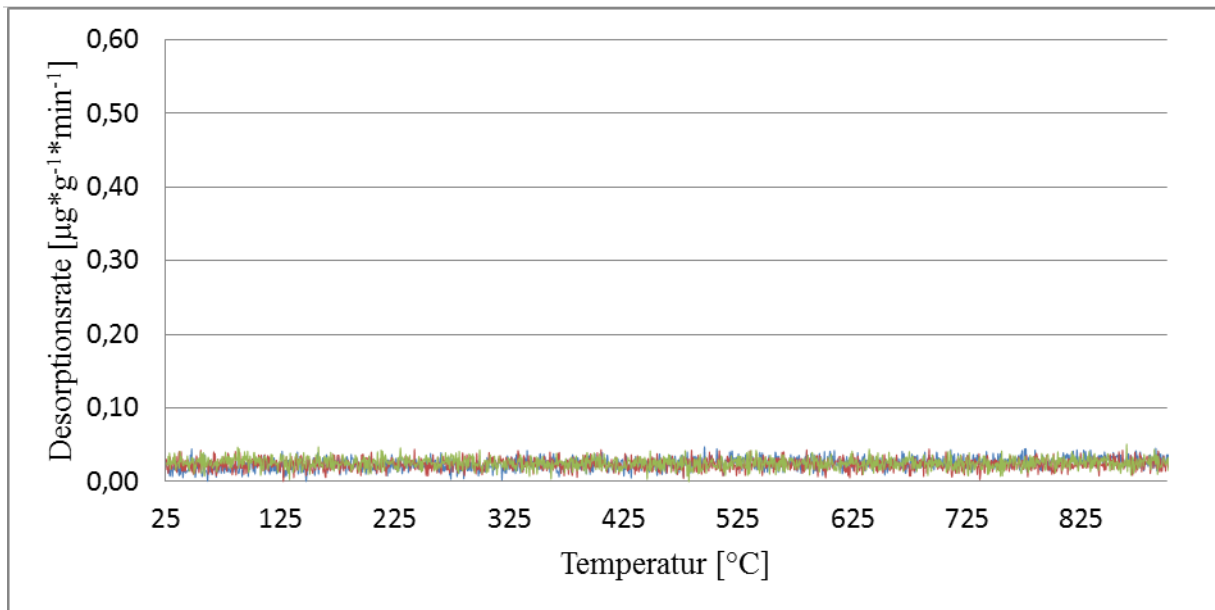


Abbildung 10-19: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Blindmessung (n=5). Als Trägergas wurde Sickstoff 4.0 verwendet.

10.3 Einfluss verschiedener Trägergase auf eine Kupferprobe

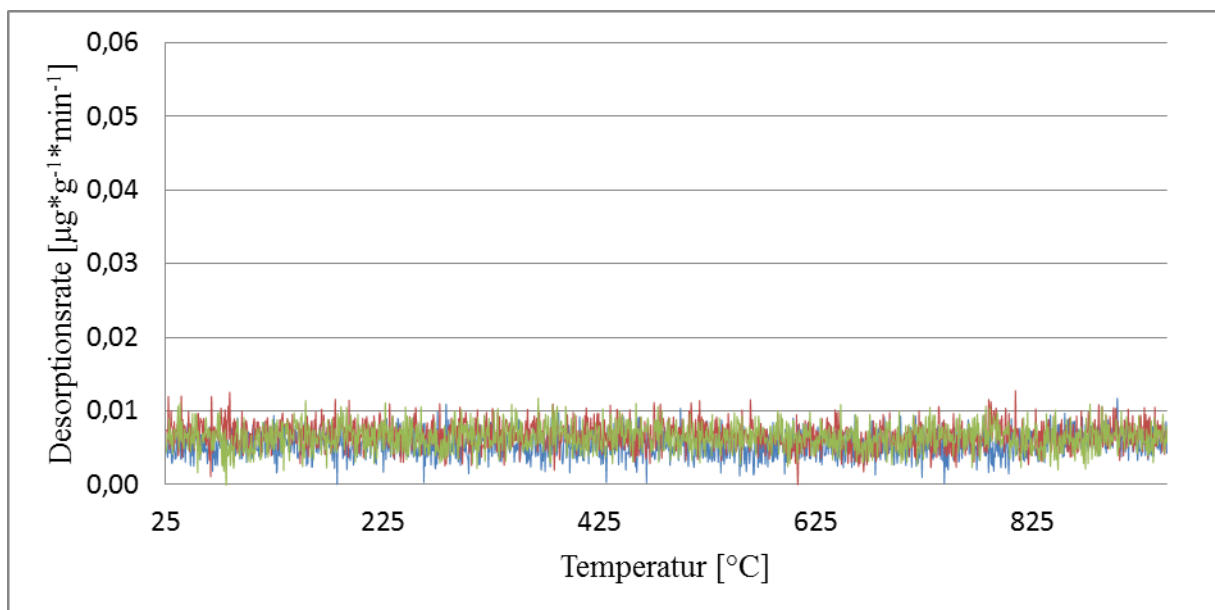


Abbildung 10-20: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Argon 4.6 verwendet.

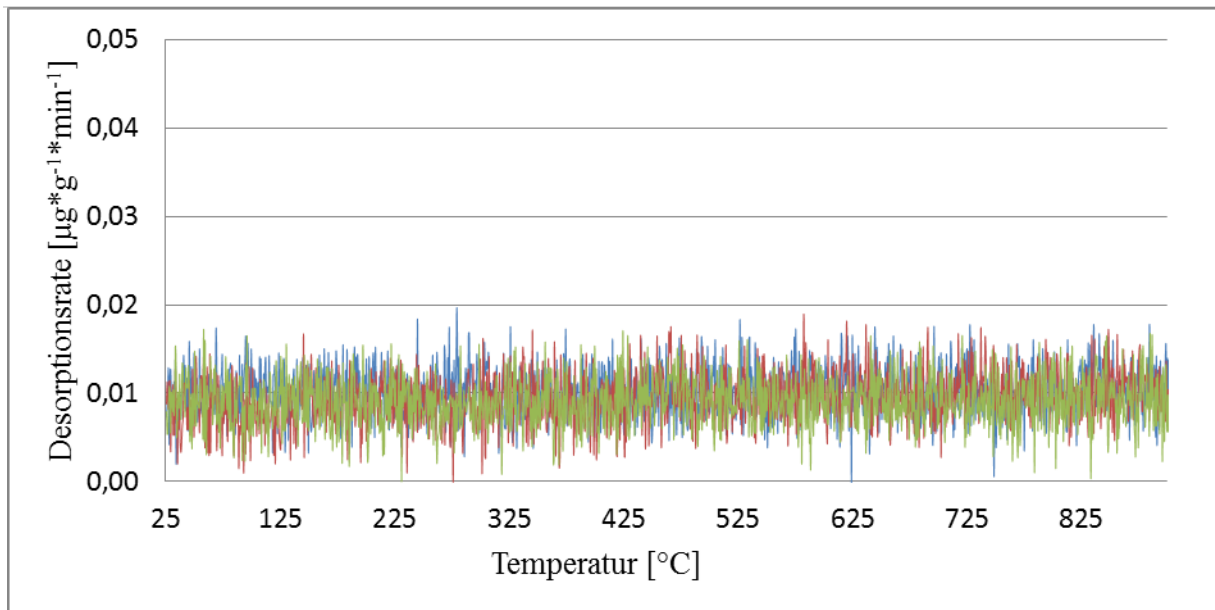


Abbildung 10-21: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet.

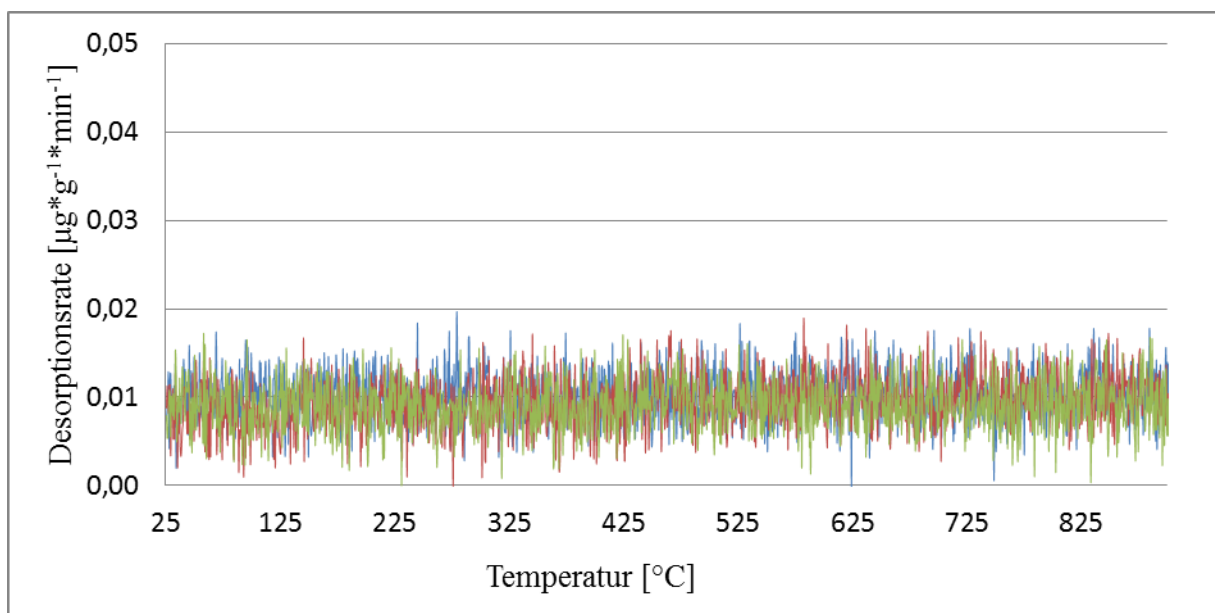


Abbildung 10-22: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Temperatur Messung mit einer Kupferprobe (n=5). Als Trägergas wurde Stickstoff 6.0 verwendet.

10.4 Röntgendiffraktometrische Messungen zur Überprüfung der Oxidschichten

Alle Proben wurden am Oberflächendiffraktometer unter streifendem Einfall bei 3° und mit Co Ka-Strahlung gemessen.

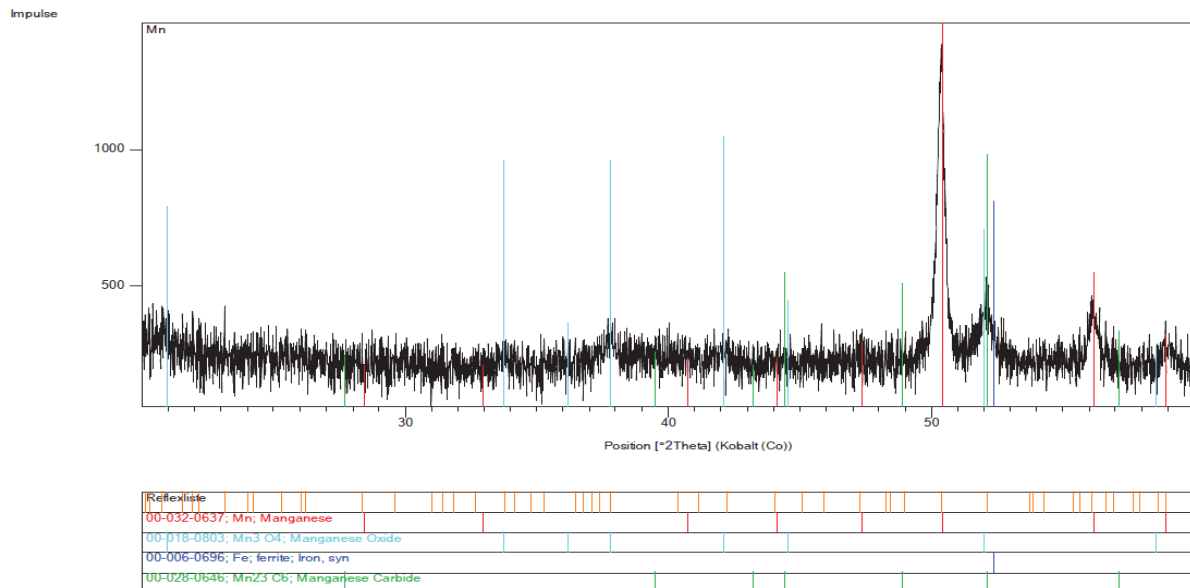


Abbildung 10-23: XRD-Spektrum der Manganprobe

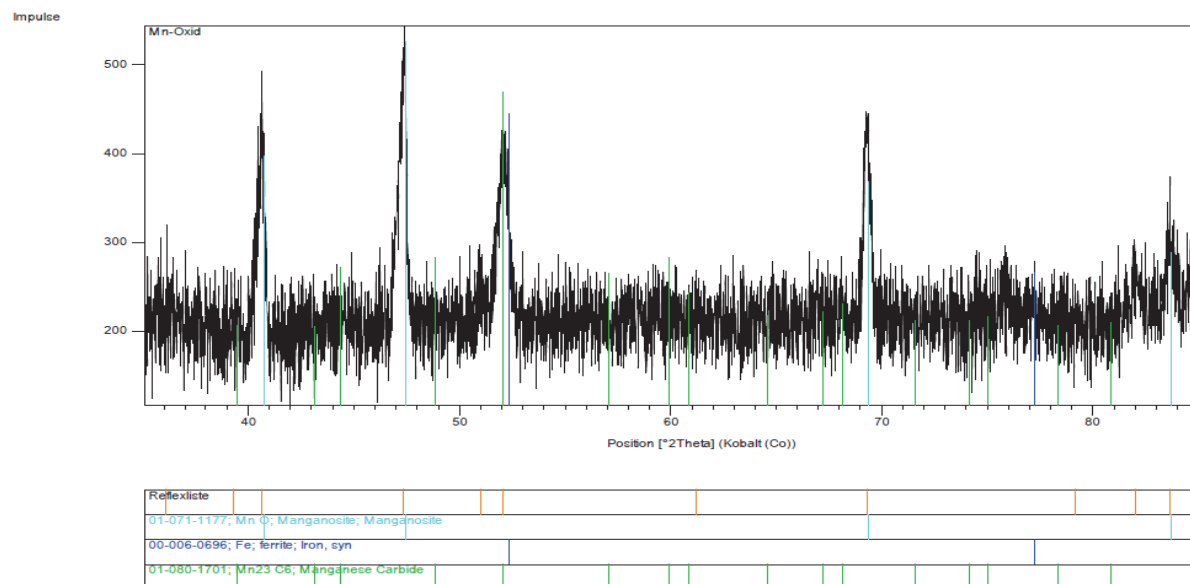


Abbildung 10-24: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe

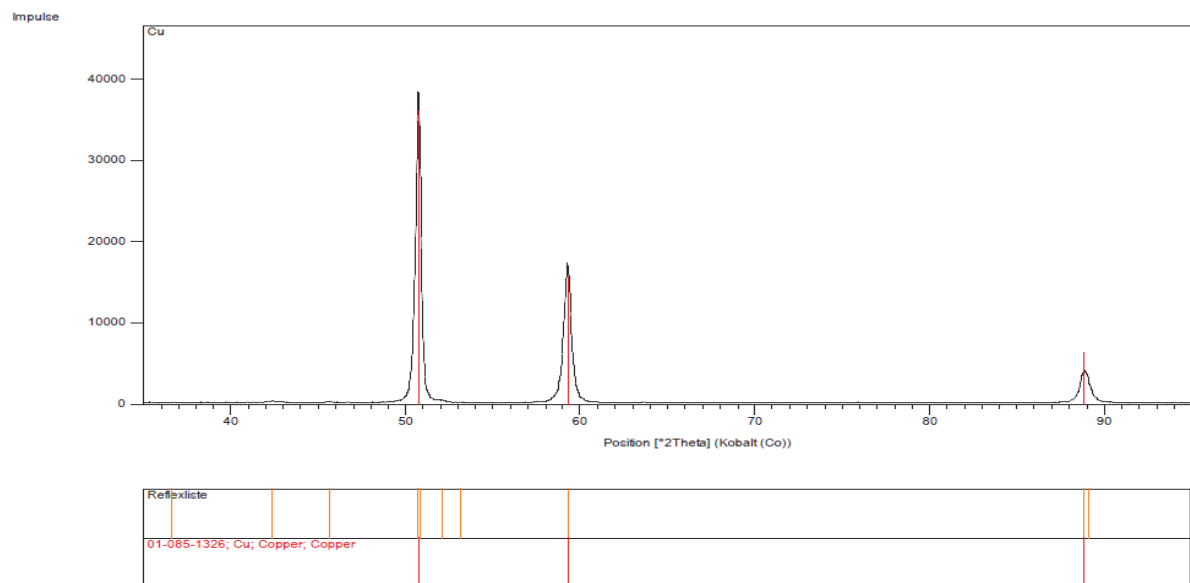


Abbildung 10-25: XRD-Spektrum der Manganprobe

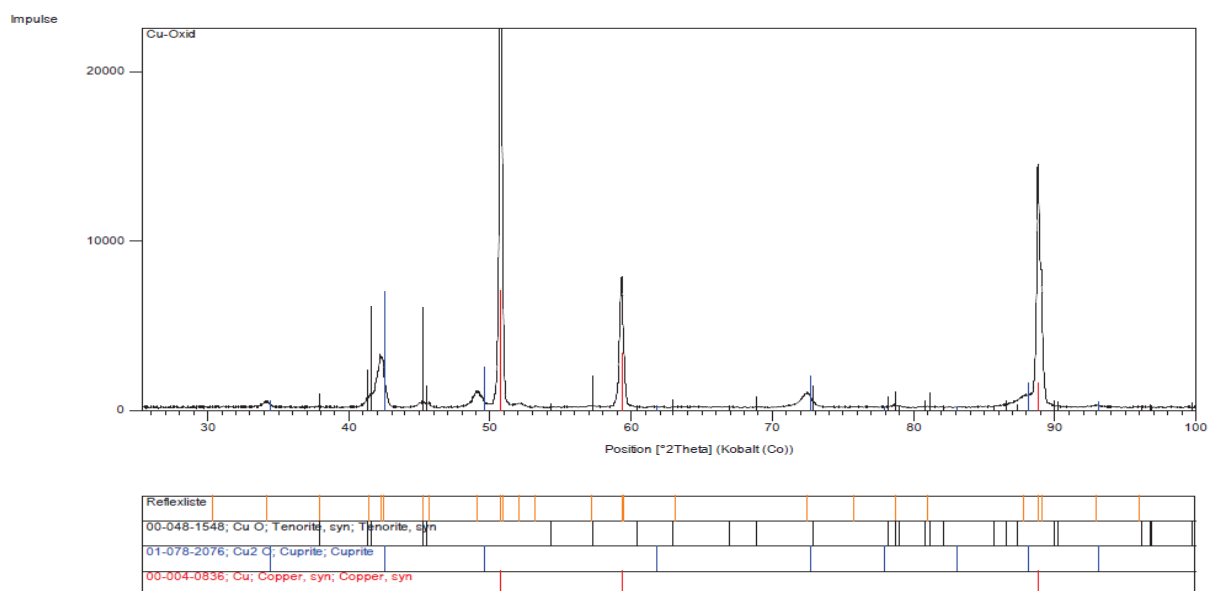


Abbildung 10-26: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe

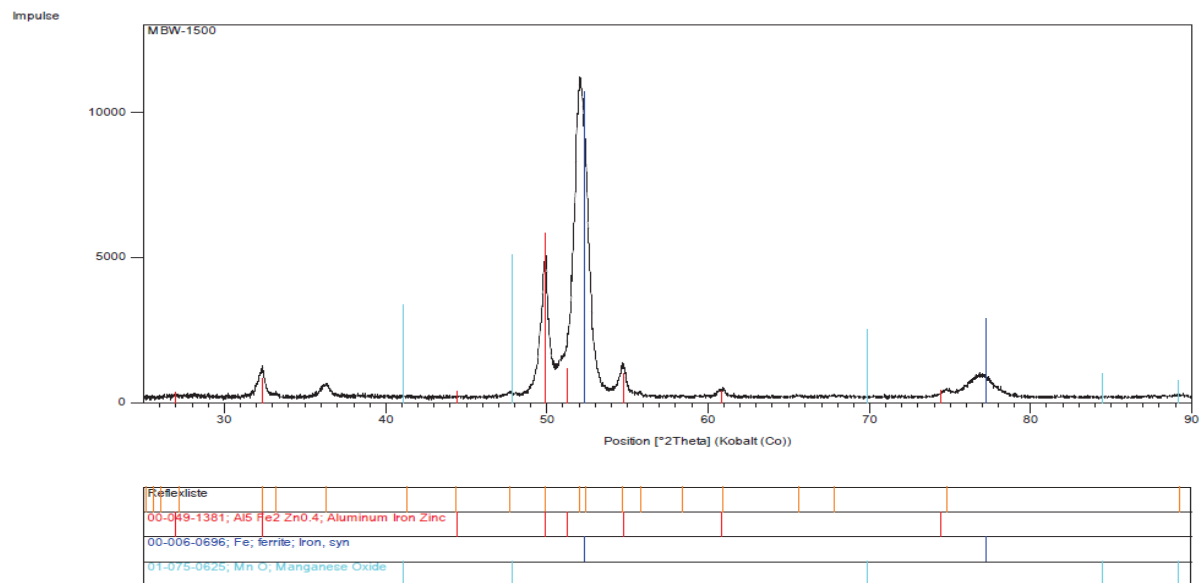


Abbildung 10-27: XRD-Spektrum der Manganprobe

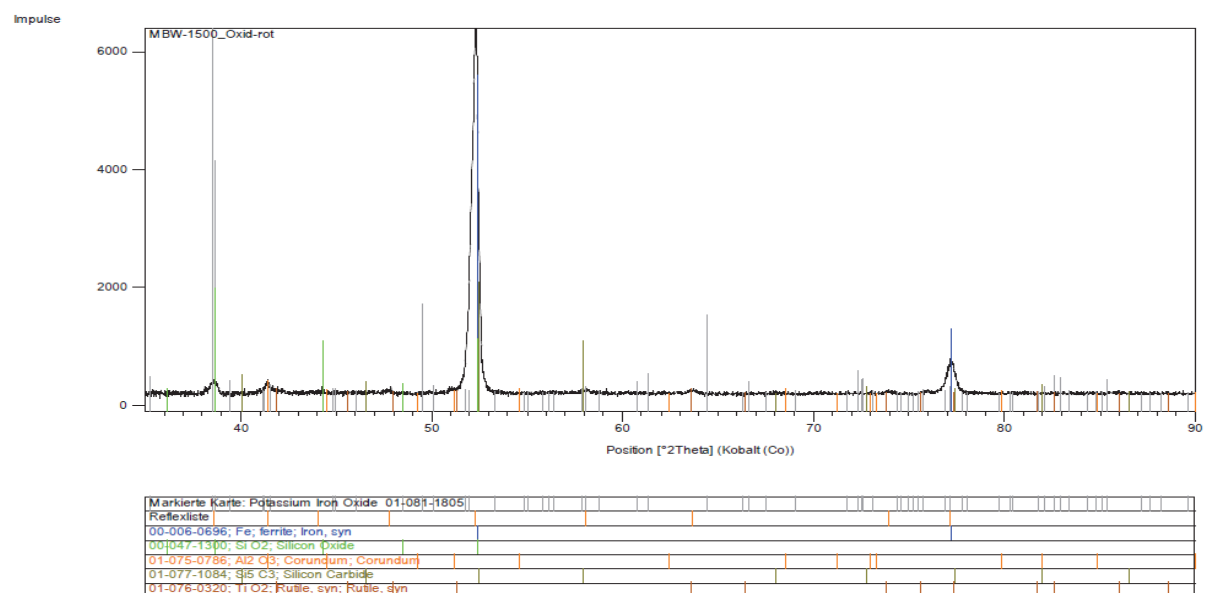


Abbildung 10-28: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe

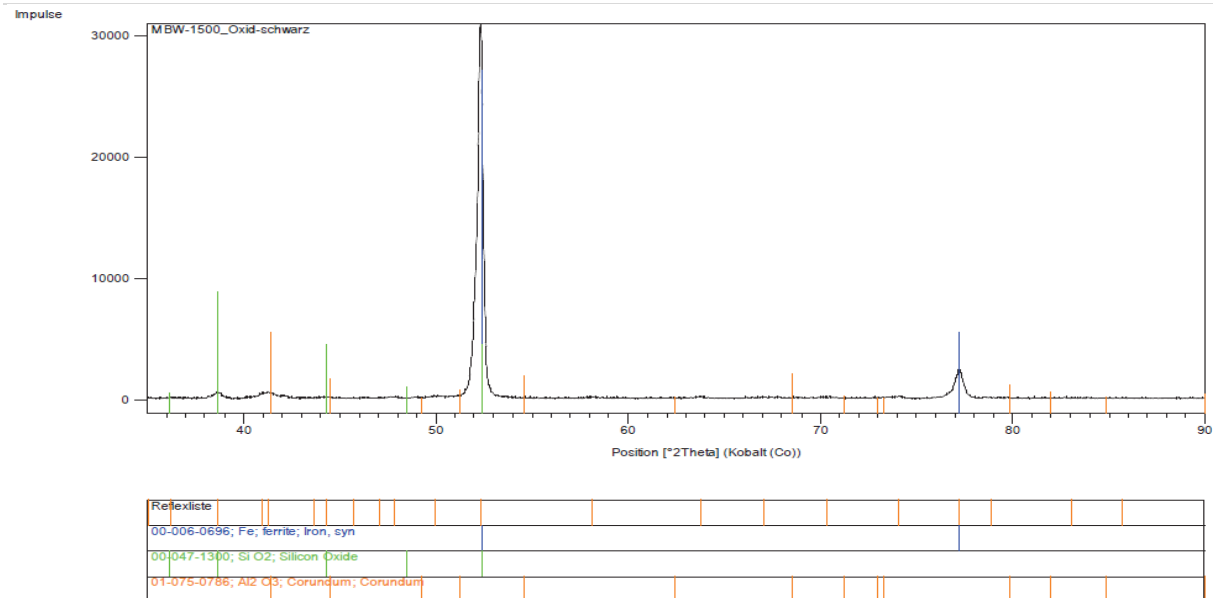


Abbildung 10-29: XRD-Spektrum der Oxidschicht auf der Manganprobe

10.5 Desorptionsenergien und Desorptionsraten aus den Zugversuchen der Proben mit perlitischem Gefüge

Tabelle 10-1: Detaillierte Ergebnisse der Zugversuchsproben mit perlitischem Gefüge

	Desorptionsenergie[kJ/mol]		diff. Wasserstoffgehalt[μg/g] n=12 Messungen	
	Ausgangs-material	Verformtes-material	Ausgangs-material	Verformtes-material
1	55,6	40,9		
2	52,9	43,2		
3	49,3	38,0		
Mittelwert	52,6	40,7	0,41	0,74
Standard-abweichung	±3,2	±2,6	±0,06	±0,15

11 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.